

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 17.

26. April.

(Wiss. Toll.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Wiechert, *Julius Elster*. Nekrolog. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1921. 53—60. 1921) PFLÜCKE.

Roland Schmiedel, *Dr. Wilhelm Fahrion* †. Nachruf auf den am 18/5. 1863 in Feuerbach bei Stuttgart geborenen, am 21/2. 1922 gestorbenen Chemiker, der hauptsächlich auf dem Gebiete der Fette und Öle gearbeitet hat und seit 1915 Schriftleiter der „Chemischen Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze“ war. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 65—66. 28/2.) FONROBERT.

F. Hahn, *Erich Ebler zum Gedächtnis*. Rede in der Gedächtnisfeier für den Leiter der anorganischen und analytischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Frankfurt unter Würdigung seiner Arbeiten, besonders derjenigen über die Absorption radioaktiver Substanzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 109—10. 7/3. Frankfurt a. M.) JUNG.

John Albert Newton Friend, *Elektrochemische Auffassungen der Valenz*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 260; C. 1908. I. 1356). Auf der Grundlage der THOMSONSchen Annahme von ionisierter und nicht ionisierter Valenz (vgl. Philos. Magazine 27. 757; C. 1914. II. 190; Philos. Magazine 41. 510; C. 1921. III. 686) stellt Vf. neue Formeln für einfachere, besonders aber für komplexe Salze, die sich durch die WERNERSche Theorie nicht erklären lassen, auf. Nach Vf. umgeben die Gruppen, die durch latente oder nicht ionisierte Valenzen miteinander verbunden sind, das Zentralatom wie eine Schale; es ist dabei nicht erforderlich, daß sie mit dem zentralen Metallatom in direkter Bindung stehen. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1040—47. Juli. [6/5.] 1921. Birmingham, Municipal Technical School.) SONN.

W. Adriani, *Theorien der Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vgl. auch Chem. Weekblad 18. 613; C. 1922. I. 671.) Zusammenfassende Darst. der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit mit besonderer Berücksichtigung der Arbeit von DUSHMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 397; C. 1921. III. 577). (Chem. Weekblad 18. 579—583. 15/10. 1921.) MARK.

Shanti Swarupa Bhatnagar, *Phasenumkehr in Emulsionen und Fällung von Suspensoiden durch Elektrolyte; eine Analogie*. (Trans. Faraday Soc. 16. 27—31. Juli 1921. — C. 1921. III. 981.) PFLÜCKE.

Harry B. Welser, *Adsorption durch Niederschläge. V. Adsorption während der Fällung von Kolloiden durch Gemische von Elektrolyten*. (IV., vgl. Journ. Physical Chem. 25. 399; C. 1922. I. 164.) LINDBER und PICTON (Journ. Chem. Soc. London 67. 67. 1895) haben schon vor längerer Zeit Verss. über die Ausfällbarkeit von kolloiden Lsgg. durch Elektrolytzusatz studiert und festgestellt, daß die Wertigkeit der ausfällenden Elektrolytionen die maßgebende Rolle spielt. Um mit einem gewissen Vol. eines einwertigen Elektrolyten ein Kolloid auszufällen, braucht man etwa die 50fache Konz., als wenn man es mit demselben Vol. eines zweiwertigen Elektrolyten ausfällt. Koaguliert man mit 2 verschiedenen einwertigen Elektrolyten, so addieren sich ihre Wrkgg.; koaguliert man mit 2 verschiedenen Fällungsmitteln; von denen das eine einwertige, das andere zweiwertige Ionen enthält, so addiere, sich die Wrkgg. nicht, sondern ein einwertiger Elektrolyt „stört“ die fallende Wrkgg.

eines später zugesetzten zweiwertigen bis zu einer gewissen Eigenkonzentration; ist diese erreicht, so fördert es die Wrkg. des nach ihm zugefügten zweiwertigen Elektrolyten. Um diese Verhältnisse zu erklären, wird die Adsorption der fallenden Ionen an den Kolloidteilchen während der Koagulation untersucht. Vf. bildet sich die Anschauung, daß beim Hinzufügen eines Elektrolyten, dessen eine Ionenart stark vom Kolloid adsorbiert wird, durch elektrische Abstoßung eine Stabilisierung eintreten kann, welche durch das Hinzufügen einer anderen Ionenart (der ausfallenden) dadurch vernichtet wird, daß die Teilchen nunmehr entladen werden. Derjenige Faktor, welcher die Verhältnisse am wesentlichsten bestimmt ist das Verhältnis der Adsorbierbarkeit des stabilisierenden und des fallenden Ions.

Die Verss. wurden in folgender Weise ausgeführt; Kolloidales As_2O_3 und $Fe(OH)_3$ wurden mit verschiedenen Mengen $\frac{1}{2}$ n. KCl-Lsg. „stabilisiert“ und hierauf mit $\frac{1}{50}$ -n. $SrCl_2$ Lsg. gefällt. Es zeigte sich keine Additivität der fallenden Wrkg. während bei Vorbehandlung mit $SrCl_2$ und nachfolgender Fällung mit $BaCl_2$ sich die Wirkungen addierten. Dasselbe additive Verhältnis zeigten $K_2C_2O_4$ und K_2SO_4 als fallende Elektrolyte. Die Adsorption des Elektrolyten an dem Kolloid wurde so bestimmt, daß eine bestimmte Menge des Kolloids mit einem Elektrolyten bekannter Konz. gefällt und die nicht adsorbierte Elektrolytmenge quantitativ bestimmt wurde. Es wurde so die Adsorption von Kaliumoxalat an $Fe(OH)_3$ in Ggw. von Kaliumchlorid und K_2SO_4 gemessen und gefunden, daß bei steigender Konz. von KCl und K_2SO_4 die Adsorption des Oxalates abnimmt und zwar bei wachsender K_2SO_4 -Konz. viel schneller als bei wachsender KCl Menge. Auch die Adsorption von $BaCl_2$ an As_2S_3 wird durch wachsende KCl-Konz. stark heruntergedrückt.

Vf. stellt dann seine Ergebnisse zusammen: 1. Die fallende Wrkg. zweier Elektrolyten von annähernd gleicher koagulierender Kraft addiert sich. Solche Elektrolyten üben wechselseitig auf die Adsorption, welche sie an den Kolloidteilchen erleiden, eine nur geringe Wrkg. aus. 2. Bei der Ausfällung von $Fe(OH)_3$ addieren sich KCl und $KBrO_3$ mit $K_2C_2O_4$ und K_2SO_4 , während beim As_2S_3 KCl mit $BaCl_2$ und $SrCl_2$ kein additives Verh. zeigen. (Journ. Physical Chem. 25. 665—683. November 1921. The Rice Institute, Houston, Texas.) MARK.

C. N. Hinshelwood und Harold Hartley, *Die Wahrscheinlichkeit spontaner Krystallisation unterkühlter Flüssigkeiten*. Die Verss. dienen dazu, die Veränderlichkeit der Krystallisationswahrscheinlichkeit mit der Temp. zu klären, um dadurch Aufschluß über die Ursachen zu erhalten, die zur B. eines Krystallkeims in unterkühlten Fl. führen. Um quantitative Resultate zu erhalten, ist eine statistische Methode erforderlich. Es werden eine große Anzahl ähnlicher Röhren mit gleichen Volumina der zu untersuchenden Fl. gefüllt, und es wird die Anzahl Röhren ermittelt, deren Inhalt nach bestimmter Zeit krystallisiert ist. Untersucht wurden *Salol*, *Phenol*, *p-Toluidin*, *Diphenylamin* und *o-Nitrophenol*, die geeignete FF. besitzen. Etwa je 100 Röhren wurden mit Fl. gefüllt, versiegelt, in einem Wasserbad bei einer bekannten Temp. oberhalb des F. geschmolzen und so lange bei dieser Temp. erhalten, bis man sicher sein konnte, daß alle Krystallkeime verschwunden waren. Dann wurden die Röhren in einen Thermostaten niedrigerer Temp. gebracht und von Zeit zu Zeit die krystallisierten Röhren ausgezählt. Die gleichen Röhren wurden wieder geschmolzen u. zu wiederholten Verss. verwandt. Stellt man etwa für *p-Toluidin* die Zahl der auskrystallisierten Röhren als Funktion der Zeit dar, so erhält man glatte Kurven, was prinzipiell die Anwendung der Gesetze der Wahrscheinlichkeit rechtfertigt. Wie schon bekannt, zeigte sich auch bei den Verss. der Vf., daß *Salol* um so schlechter krystallisiert, je höher die Temp. war, bei der es aufgeschmolzen wurde. Neben diesem Einfluß der Aufschmelztemp. besteht noch ein Alterungseffekt, indem für die einzelne Röhre die Tendenz zur Krystallisation mit der Zeit abnimmt. Erklärt wird dies dadurch, daß ein diese Krystallisation

hervorrufender Katalysator allmählich seine Wirksamkeit verliert. Man sieht das daran, daß nach Exposition an der Luft die Krystallisationsfähigkeit wieder zunimmt. Die Krystallisation wird daher den Teilchen organischen Staubes in der Luft zugeschrieben. Da diese Teilchen durch Erhitzung und auch durch den bloßen Zeitablauf ihre Wrkg. verlieren, so sind sie wahrscheinlich kolloidal. Die Keimbildung ist dann eine heterogene Katalyse, Erhitzung u. Alterung verändern den Dispersionsgrad des kolloidalen Systems. Bei α -Naphthylamin, das auf 100° erhitzt war, trat beim Abkühlen im geschlossenen Rohr Krystallisation bei 13,3 bis 16,0° ein, nach Exposition an der Luft aber bei 28–33°. Vff. entwickeln mathematisch die Theorie der Beziehung zwischen Zeit und Zahl der Krystalleationen. Um die Beobachtungen darzustellen, darf man nicht annehmen, daß die Krystallisationswahrscheinlichkeit in den verschiedenen Röhren die gleiche ist, sondern daß sie um einen wahrscheinlichen Wert schwankt. Bei p-Toluidin nimmt bei abnehmender Krystallisationstemp. die Zahl der Röhren, in denen sofort Krystallisation erfolgt, stark zu. Der Radius der Teilchen, die sich mit der Fl. im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, nimmt mit der Temp. ab. Daher können Staubeilchen, die bei einer bestimmten Temp. nicht fähig sind, Krystallisation hervorzurufen, diese bei einer tieferen Temp. bewirken. Bei abnehmender Temp. nimmt die mittlere Lebensdauer einer Röhre als Fl. ab, und für einige tritt eine kritische Temp. ein, bei der Krystallisation sofort erfolgt. Die Best. der Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer von der Teilchengröße ist durch die fortdauernde Änderung der Dispersion der kolloidalen Teilchen während einer Versuchsreihe erschwert. Zur Lsg. der Aufgabe für p-Toluidin wurde folgendermaßen verfahren. Es wurde die Temperaturveränderlichkeit des Radius der mit der Fl. im Gleichgewicht befindlichen Teilchen berechnet. Weiter wurde die Zahl der p-Toluidinröhren bestimmt, die sofort bei gegebener Temp. krystallisieren. Durch Kombination dieser beiden Angaben findet man, wieviel Röhren Staubeilchen enthalten, deren Radius über einen gewissen Wert hinausgeht. Dann erst lassen sich die mittleren Lebensdauern von Röhren berechnen, deren Teilchen zwischen gewissen Grenzen des Radius liegen. Zur Abschätzung der Teilchendurchmesser, bei denen Krystallisation eintritt, muß man die Oberflächenenergie fester Körper kennen, die indes nur der Größenordnung nach bekannt ist. Ist der Radius des Staubeilchens gleich dem des Krystalls, der mit der Fl. im Gleichgewicht ist, so tritt momentane Krystallisation ein. Ist dieser Radius kleiner, so hat die unterkühlte Fl. eine Lebensdauer, die von der Differenz zwischen dem Gleichgewichtsdurchmesser und dem wirklichen Durchmesser der Staubeilchen abhängt. (Philos. Magazine [6] 43. 78–94. Januar. Oxford.)

BYK.

The Svedberg, *Ein kurzer Überblick über die Physik und Chemie der Kolloide.*

(Trans. Faraday Soc. 16. 2–13. Juli 1921. — C. 1921. III. 982.) PFLÜCKE.

William Clayton, *Koagulation anorganischer Suspensioide durch Emulsoide.*

(Trans. Faraday Soc. 16. 119–121. Juli 1921. — C. 1921. III. 983.) PFLÜCKE.

Wolfgang Pauli, *Der allgemeine Bauplan der Kolloide.* (Trans. Faraday Soc.

16. 14–16. Juli 1921. — C. 1921. I. 702.) PFLÜCKE.

Wolfgang Ostwald und Paul Wolski, *Beitrag zur Dispersoidanalyse nicht*

wässriger Systeme. (Trans. Faraday Soc. 16. 89–93. Juli 1921. — C. 1921. III. 1033.) PFLÜCKE.

J. O. Wakelin Barratt, *Die Struktur der Gele.* (Trans. Faraday Soc. 16. 49

bis 50. Juli 1921. — C. 1921. III. 984.) PFLÜCKE.

S. C. Bradford, *Die reversible Sol-Geltransformation.* (Trans. Faraday Soc. 16.

44–48. Juli 1921. — C. 1921. III. 984.) PFLÜCKE.

N. G. Chatterji und N. B. Dhar, *Einige Beobachtungen über Peptisation*

68*

und Präzipitation. (Trans. Faraday Soc. 16. 122—27. Juli 1921. — C. 1921. III. 983.) PFLÜCKE.

Emil Hatschek, *Die Eigenschaften von elastischen Gelen*. (Trans. Faraday Soc. 16. 35—39. Juli 1921. — C. 1921. III. 984.) PFLÜCKE.

Ada Prins, *Die Bedingungen für die vollständigste Ausfällung amphoterer Elektrolyte*. Es wird nach den Bedingungen gefragt, unter welchen ein beliebiges Salz eines amphoteren Elektrolyten (z. B. Al) so vollständig als möglich als $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt wird. Aus Gleichgewichtsbetrachtungen wird gezeigt, daß große OH^- -Ionenkonz. diese Bedingung darstellt. (Chem. Weekblad 18. 657—658. 26/11. 1921. Overveen.) MARK.

Léon Bloch, *Ionisationspotentiale und Resonanzstrahlung*. (Nach den neueren Unters.) — Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten dieses Gebietes. (Le Radium 11. 358—69. Nov.-Dez. 1919.) KYROPOULOS.

H. P. Waran, *Ein interessanter Fall mechanischen Angriffs durch positive Ionen*. Der Effekt trat beim Studium der Wrkg. eines transversalen Magnetfeldes auf das Spektrum in einer Entladungsröhre mit verd. N_2 auf. Die Veränderung des Glases glich der Wrkg. eines Sandstrahlgebläses. Die Form der Korrosionen wurde mkr. studiert. Verschiedene Modifikationen des Vers. stellten sicher, daß es sich in der Tat um eine Wrkg. der positiven Ionen handelt. (Philos. Magazine [6] 43. 226 bis 229. Januar. London, Univ. College.) BYK.

D. N. Mallik, *Über gewisse Typen elektrischer Entladung*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 41. 304; C. 1921. III. 275.) Vf. stellt eine Anzahl von Vers. an, um den eigentümlichen Charakter von Entladungen in der DE LA RIVESchen Röhre aufzuklären, wobei er diesmal Elektroden aus dünnen Stäbchen verwendet. Nach der vorläufigen Theorie, die er diskutiert, ist der Effekt des magnetischen Feldes der, den FABADAYSchen Dunkelraum und die übrigen Dunkelräume zu verkürzen und damit die Zahl der Streifen im Entladungsrohr zu vermehren. (Philos. Magazine [6] 43. 216—22. Januar. Calcutta, Presidency College.) BYK.

J. Franok, *Über eine optische Messung der Elektronenaffinität*. In der vorliegenden Arbeit wird zur Best. der Elektronenaffinität eine optische Methode angegeben, die eine ähnliche Genauigkeit beansprucht, wie die Berechnung der Ionisierungsspannung eines n. Atoms aus der Grenzfrequenz der Absorptionsserie der unregten Atome. Nach der Überlegung, daß, wenn ein freies Elektron die Geschwindigkeit v in bezug auf ein Atom hat, das System Atom-Elektron von diesem quantenmäßig zulässigen Anfangszustand in den Zustand des n. negativen Atomions übergehen kann — unter Vernachlässigung von eventuell vorkommenden Zwischenzuständen, die sich energetisch wenig vom Endzustand unterscheiden —, erwartet der Vf. als Spektrum der Elektronenaffinität ein kontinuierliches Spektrum mit scharfer, langwelliger Grenze und allmählichem Intensitätsabfall nach kürzeren Wellenlängen zu. In diesem Sinne wird ein von STEUBING (Ann. der Physik [4] 64. 673; C. 1921. III. 451) beobachtetes, vom Bandenspektrum des Jods durch einen Zwischenraum getrenntes starkes, kontinuierliches Spektrum des Jods mit scharfem Intensitätsabfall bei $\lambda = 4800 \pm 15 \text{ \AA.}$ -E. gedeutet. Die Schwächung des Bandenspektrums u. gleichzeitige Verstärkung des kontinuierlichen Spektrums bei Temperatursteigerung und Anwendung von Magnetfeldern ergeben nämlich, daß es dem Jodatome zuzuschreiben ist, u. aus seiner Betrachtung folgt, daß es nicht mit dem kontinuierlichen Spektrum identisch ist, das sich der Absorptionsseriengrenze anschließt. So berechnet der Vf. aus $\lambda = 4800 \text{ \AA.}$ -E. für die Elektronenaffinität des Jods den Wert 2,57 Volt oder 59,2 kcal. Chlor und Brom besitzen ähnliche kontinuierliche Spektren im kurzwelligeren Gebiet. Aus der von EDER und VALENTA angegebenen langwelligeren Grenze dieses kontinuierlichen Spektrums bei 4200 \AA. -E.

berechnet Vf. die Elektronenaffinität des Br zu 2,93 Volt oder 67,5 kcal. (Ztschr. f. Physik 5. 428—32. 1921.) SPONER.*

M. Born und W. Gerlach, *Elektronenaffinität und Gittertheorie*. Während FRANCK (Ztschr. f. Physik 5. 428; vorst. Ref.) aus den STEUBINGSchen Aufnahmen des Jodspektrums die Elektronenaffinität des J-Atoms zu 59,2 cal berechnet, hatten M. BORN u. K. FAJANS aus der elektrostatischen Gittertheorie den Wert von ungefähr 80 cal gefunden. Von dieser Unstimmigkeit ausgehend, schließen Vf., daß die Energie der binären Jodsalze durch die elektrostatische Gittertheorie nur bis auf etwa 12% richtig dargestellt wird u. daß der Ansatz br^{-n} für das Potential der Abstößungskräfte einer Verbesserung bedarf. — Fernerhin wird mit Hilfe der Messungen von FUCHS (Dissert. Münster 1921) über die Kompressibilität kristallinischer Schwefel- und Sauerstoffverb. die Gitterenergie dieser Stoffe und daraus weiter die Elektronenaffinität von Schwefel und Sauerstoff berechnet. Es ergibt sich für S 45 kcal, während BORN u. BORMANN (Ann. der Physik [4] 62. 218; C. 1920. III. 274) aus Rechnungen über den ZnS-Krystall 50 kcal gefunden hatten. Der Wert von 45 kcal wird bestätigt durch analoge Rechnungen über das Gitter des PbS-Krystalls. Die gleichen Überlegungen auf die Krystalle MgO und CaO angewandt, ergeben eine zu große Zerlegungswärme und eine nicht positive Elektronenaffinität des O-Atoms. Ein positiver Wert für diese würde aus um ungefähr 10% kleineren Werten der Gitterenergie von CaO und MgO folgen. Auch dieses Ergebnis weist darauf hin, daß die Abstößungskräfte in der genannten Form nur angenähert wiedergegeben werden. (Ztschr. f. Physik 5. 433—41. 1921.) SPONER.*

H. Freundlich, *Über den Potentialsprung, der bei der Elektroosmose und verwandten Erscheinungen wirksam ist*. (Trans. Faraday Soc. 16. 146—49. Juli 1921. — C. 1921. III. 988.) PFLÜCKE.

W. Pauli jr., *Zur Theorie der Dielektrizitätskonstante zweiatomiger Dipolgase*. Ganz analog zur LANGEVINSchen Formel für die Suszeptibilität von paramagnetischen Substanzen bestimmt sich nach DEBYE die DE. ϵ von Dipolsubstanzen nach der Formel $\frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \left(\frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} + A \right) N$, in der μ das Dipolmoment, T die absol. Temp., N die Zahl der Moleküle im ccm und A eine von der Temp. unabhängige Konstante bedeuten. Nachdem sich nun gezeigt hatte, daß in der LANGEVINSchen Formel für den Paramagnetismus der Zahlenfaktor $\frac{1}{3}$ durch einen anderen zu ersetzen ist, wenn man die Richtungsquantelung der Dipolachsen im äußeren Felde berücksichtigt, wird die Frage aufgeworfen, ob dies auch im DEBYESchen elektrischen Falle zutrifft. Es wird gezeigt, daß bei quantentheoretischer Behandlung in der Tat auch hier ein Zahlenfaktor auftritt, der von $\frac{1}{3}$ verschieden ist und dessen Wert nicht bei allen Molekülen derselbe ist. Im Falle zweiatomiger Dipolmoleküle wird er zu 1,5367 berechnet. Eine experimentelle Entscheidung zwischen der klassischen und der quantentheoretischen Formel kann nur dann getroffen werden, wenn das Dipolmoment der Substanz auch noch auf anderem Wege als aus der Temperaturabhängigkeit der DEE. ermittelt oder wenigstens abgeschätzt werden kann. Dies ist bei den Halogenwasserstoffen der Fall, wo sich der Kernabstand aus den ultraroten Spektren berechnen läßt. Messungen der Temperaturabhängigkeit der DE. der Halogenwasserstoffe würden eine Entscheidung zwischen der klassischen und der quantentheoretischen Formel ermöglichen. (Ztschr. f. Physik 6. 319—27; Physik. Ber. 3. 156. Ref. PAULI jr.) PFLÜCKE.

O. W. Richardson und F. S. Robertson, *Der Einfluß von Gasen auf die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Metallen bei verschiedenen Temperaturen*. Die Arbeit bringt Beobachtungen über die Kurven, die den Thermoelektronenstrom und die angelegte Potentialdifferenz miteinander im Falle eines geradlinigen h. Drahtes

verknüpfen, der die Achse eines koaxialen Zylinders bildet. Dabei wird der Druck anwesenden Gase, besonders H_2 , variiert. Es handelt sich dabei um schwache Ströme der Größenordnung $7 \cdot 10^{-6}$ Amp., und Sättigungsstrom wurde mit beschleunigenden Potentialen der Größenordnung eines Volt erreicht. Die Hauptaufmerksamkeit wurde dem Teile der Kurven in der Nähe der Voltachse zugewandt. Hier wird die Kurvenform durch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, durch die geometrische Form der Elektroden und durch das Potentialgefälle längs des h. Drahtes bestimmt. Diese Bedingung wurden praktisch hinreichend konstant gehalten, um von ihrem Einfluß abstrahieren zu können. Trotz gleichartiger Kurvenform ist die Lage der einzelnen Kurven längs der Voltachse verschoben, je nachdem die Verss. in Ggw. von H_2 oder im Vakuum stattfinden. Sofern für einen gegebenen Sättigungsstrom die Kurvenform die gleiche ist, nehmen Vf. an, daß die Stromstärke unterhalb der Sättigung die gleiche Funktion der wahren Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden ist. Diese weicht von der beobachteten um die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den Oberflächen zuzüglich des Potentialgefälles des Heizstromes längs des Drahtes ab. Der letztere Effekt fällt als unveränderlich bei den Verss. heraus. Sonach ist die Verschiebung der Kurven längs der Voltachse ein Maß für die Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem h. Draht und dem umgebenden Zylinder. Der H_2 wurde aus einem seitlichen Pd-Rohr entwickelt. Der Druck des H_2 war so niedrig, daß sich Zusammenstöße der Gasmoleküle mit den Elektronen in der Form der Kurven nicht bemerklich machen. Zur theoretischen Behandlung der Verss. Resultate wäre es am zweckmäßigsten, die Verss. für verschiedene H_2 -Drucke bei konstanter Temp. vorzunehmen. Aber dies erwies sich schon wegen des Wärmeleitvermögens des H_2 als sehr schwierig, und es wurde schließlich bei konstanter Sättigungsstromstärke statt bei konstanter Temp. gearbeitet. Es wurde eine Versuchsreihe mit Pt-Draht und Pt-Zylinder angestellt, und Vf. gibt eine mathematische Theorie der Verschiebung der Kurven in diesem Falle. Man muß dabei annehmen, daß der H_2 nicht nur mit der Oberfläche des h. Pt-Drahtes, sondern auch mit der des k. Pt-Zylinders im Gleichgewicht ist. Weiterhin wurde mit W-Drähten gearbeitet. Es erwies sich hier als schwieriger, reproduzierbare Resultate zu erhalten als beim Pt, was wahrscheinlich hauptsächlich an der größeren chemischen Aktivität von W liegt. Kleine Hg-Dampf-Mengen von der Ordnung eines Druckes von 0,001 mm gaben keine Verschiebung der Kurven. Auch der Effekt von H_2 liegt hier innerhalb der Beobachtungsfehler. Bei Pt wird der h. Draht durch H_2 elektronegativer gegenüber der k. Elektrode. Bei W ist es, sofern der kleine Effekt reell ist, umgekehrt. Starke Störungen können durch Oxydation des W auftreten, wo dann nur schwierig Sättigungsstrom zu erhalten ist. Durch Glühen des W-Drahtes, welche Operation die Oxydschicht entfernt, kann die n. Charakteristik wiederhergestellt werden. (Philos. Magazine [6] 43. 162—74. Januar. Univ. London Kings College.) BYK.

A. Muszkat, *Über den β -Rückstoß*. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 93—96. März 1921. [21/1. 1920.] — C. 1920. III. 469.) KYROPOULOS.

F. Canac, *X-Strahlen und Krystalle*. Zusammenfassende Darst. von Grundlagen und Ausführung der Röntgenstrahlensanalyse der Krystalle nach BEAGG. (Le Radium 11. 266—75. Juli-Aug. [3 8.] 1919.) KYROPOULOS.

F. Canac, *X-Strahlen und Krystalle*. (Vgl. Le Radium 11. 266; vorst. Ref.) In dieser Fortsetzung werden die Röntgenstrahlenspektren, die Absorptionsverhältnisse in den verschiedenen Metallen, sowie die Intensität der reflektierten Strahlung behandelt. (Le Radium 11. 305—12. Sept.-Okt. [3/8] 1919.) KYROPOULOS.

J. R. Ashworth, *Die Theorie des inneren Feldes eines Magneten und die Beziehung seiner magnetischen zu seinen charakteristischen elektrischen und thermischen Eigenschaften*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 33. 334; C. 1917. II. 354.) Je nachdem

man die Magnetisierungsintensität als Funktion der Temp. oder der Feldstärke betrachtet, erhält man nach der der VAN DER WAALSschen Theorie der Fl. nachgebildeten Theorie des Vf. für das innere Magnetfeld Werte von außerordentlich verschiedener Größenordnung. Man kann der daraus entspringenden Schwierigkeit entgehen, wenn man das Feld nicht als reines Magnetfeld ansieht, sondern ihm zum Teil einen anderen Ursprung zuschreibt. Wenn auch der Verlust an Magnetismus in ferromagnetischen Substanzen bei der kritischen magnetischen Temp. der hervorstechendste Effekt ist, so ist er doch nicht der einzige. Es treten vielmehr gleichzeitig auch Änderungen des elektrischen Widerstandes, der thermoelektrischen Kraft und der spezifischen Wärme ein. Vf. untersucht, wie weit diese Eigenschaften einer Änderung der kritischen Temp., wie sie infolge von magnetischen Wechselfeldern eintritt, folgen. In *Ni* wird dabei z. B. die kritische Temp. um 50° bis 100° herabgesetzt. Weder die elektrische Leitfähigkeit von *Ni*-Drähten, noch die thermoelektrische Kraft eines *Ni*-*Pt*-Thermoelements noch endlich die spezifische Wärme von *Ni* oder *Fe* zeigen eine merkliche Verschiebung ihrer Unstetigkeitstemp. durch alternierende Magnetfelder. Dies spricht gegen ein rein magnetisches inneres Feld von sehr hohem Betrage. Vf. sieht die magnetische kritische Temp. als eine kritische im Sinne der Theorie von VAN DER WAALS an und wendet auf sie das Gesetz der übereinstimmenden Zustände an. Er prüft es an der Leitfähigkeit, indem er die Leitfähigkeiten von *Ni* und *Fe* auf diejenigen bei der kritischen Temp. als Einheit bezieht und indem er bei graphischer Darst. ihrer Temp.-Abhängigkeit als Einheit der Temp. ebenfalls die kritische benutzt. Er erhält so in der Tat für *Fe* und *Ni* wesentlich die gleiche Kurve. Die gleiche Prüfung wird für die thermoelektrischen Kräfte von *Ni* und *Fe* mit etwa dem gleichen Erfolge vorgenommen. Vf. entwirft eine Theorie der Erscheinungen an ferromagnetischen Substanzen. Er sieht diese als eine Gesamtheit von Molekülen an, die durch molekulare, nicht magnetische Kräfte in bestimmten Lagen festgehalten werden. Diese Moleküle stellen Magnete dar und sind einem inneren Magnetfeld ausgesetzt. Das molekulare Feld soll keine Drehkräfte auf die Magnete ausüben. Das Magnetfeld soll keine Verschiebungen und Translationsbewegungen bedingen. Die translatorischen durch die Wärme bedingten Bewegungen können in den Molekülen entsprechende Rotationsbewegungen bewirken, aber die Rotationen sollen keine Translationen bewirken können. Bei der kritischen Temp. soll sowohl das molekulare wie das magnetische innere Feld verschwinden. Vf. leitet aus diesen Vorstellungen die abnorme Veränderlichkeit der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstandes, wie sie bei ferromagnetischen Metallen beobachtet werden, ab. Dabei hängt der Widerstand von der spezifischen Wärme und diese wieder von den magnetischen Kräften zwischen den Molekülen ab. Die Anschauung gibt auch Rechenschaft von den Beziehungen der mechanischen und magnetischen Kräfte und zeigt insbesondere, warum magnetische und elastische Eigenschaften bei der gleichen Temp. verschwinden. (*Philos. Magazine* [6] 43. 401—19. März 1922. [30/7. 1921.])

BYK.

A. Boutaric, *Über die freie Energie und die Hypothese von Nernst*. Der Vf. diskutiert die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung $(1) A - U = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)$, wo *A* die maximale Arbeit darstellt, die ein isothermer Vorgang bei der Temp. *T* liefern kann, und *U* die dementsprechende Änderung der Gesamtenergie des Systems. *A* wird auch als Abnahme der freien Energie und *A* - *U* als gebundene Energie bezeichnet. Oft wird als Abnahme der freien Energie nicht *A*, sondern eine Funktion bezeichnet: $F = A - \sum p v$, wo $\sum p v$ die Vergrößerung des Produktes *p v* bei dem Vorgang bedeutet. Im Sinne dieser Bezeichnungsweise versteht man unter der Reaktionswärme bei konstantem Druck $H = U - \sum p v$. Zwischen *H*

und F besteht die Beziehung (2) $F - H = T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_p$. Vf. hebt die verschiedene Bedeutung und Ableitung dieser Beziehungen hervor und die Irrtümer, die aus ihrer Verwechslung hervorgehen können. HELMHOLTZ bezeichnet die Funktion A als freie Energie, GIBBS bezeichnet sie mit ψ und DUHEM als thermodynamisches Potential bei konstantem Volumen. F ist die GIBBSsche ξ -Funktion, von DUHEM als thermodynamisches Potential bei konstantem Druck bezeichnet. Vf. betont besonders die Unkorrektheit der Schreibweise des partiellen Differentialquotienten in der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung als totalen u. leitet die beiden Gleichungen auf Grundlage des II. Hauptsatzes ab, indem er die Entropieänderung eines Systems bei einer isothermen Zustandsänderung aufstellt, die Änderung der Gesamtenergie bei diesem Vorgang mittels des I. Hauptsatzes berechnet und unter Einführung der Entropie die maximale vom Vorgang gelieferte Arbeit berechnet: $A = U + T S$. Unter Darst. des Arbeitsgliedes in seiner allgemeinsten Form und Differentiation dieser Gleichung erhält Vf. das totale Differential $dA = y dx + S dT$ und A als $f_{(x, T)}$, wo y einen Intensitäts- und x einen Kapazitätsfaktor bedeutet (Druck, elektr. Potential, bezw. Volumen, Elektrizitätsmenge), woraus sich leicht allgemein die Gleichung $A - U = T \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_x$ herleitet, von der einige Spezialfälle betrachtet werden. Im Anschluß daran wird diese Gleichung graphisch aus der Darst. des Arbeitsgliedes und einem CARNOTSchen Kreisprozeß abgeleitet. In derselben Weise wie die vorige Gleichung wird die Gleichung $F - H = T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_p$ abgeleitet, wo an Stelle eines Kapazitätsfaktors ein Intensitätsfaktor als zweite unabhängige Variable gewählt wird. Vf. wendet die Gleichungen (1) u. (2) auf di- und monovariante Systeme an. Für Systeme mit zwei unabhängigen Variablen, für die (1) abgeleitet ist, läßt sich U eindeutig als $f_{(v, T)}$ berechnen, wenn $A = f_{(v, T)}$ bekannt ist, wie am Beispiel der isothermen Ausdehnung eines dealen Gases gezeigt wird. Bei bekanntem U läßt sich hingegen A bis auf eine Konstante berechnen. Bei Verwandlungen, die sich auf monovariante Systeme beziehen, sind die vorkommenden Volumina, sowie A und U nur $f_{(T)}$. Vf. zeigt, daß gleichwohl die Behandlung von $\frac{\partial A}{\partial T}$ und $\frac{\partial F}{\partial T}$ als totale Differentiale unter Umständen zu falschen Ergebnissen führen kann, und weist ausführlich den Weg zu ihrer Vermeidung. (Le Radium 11. 257—62. Juli-August [8/7.] 1919. Montpellier, Fac. des scienc., Lab. de Phys.) KYROPOULOS.

A. Bontario, *Über die freie Energie und die Hypothese von Nernst.* (Vgl. Le Radium 11. 257; vorst. Ref.). In der vorliegenden Fortsetzung beschäftigt sich der Vf. mit NERNSTS Anwendungsbeispielen seines Wärmesatzes (Journ. de Chim. physique 8. 203—67), mit dem Ziel, für einige Beispiele die Änderung der freien Energie (A) zu berechnen und zu zeigen, daß für diese Beispiele der NERNSTSche Wärmesatz einer Bedingung entspricht, der die Dampfdrucke genügen müssen. Von den sehr ins Einzelne durchgeführten Beispielen sei für eines der Weg kurz angedeutet, den Vf. geht. So stellt er für die S -Umwandlung die Änderung der freien Energie einmal auf, indem er den Vorgang als Verdampfung, isotherm reversible Gasexpansion und Kondensation, ein andermal als Schmelzung, isotherme Ausdehnung der Schmelze und Krystallisation geleitet denkt, und erhält hierbei verschiedene A -Werte. Dieselbe Rechnung führt er für den Schmelzvorgang überhaupt durch und mit demselben Ergebnis. Weiter folgt die Berechnung für den Fall der Salzhydratation und die Aufstellung der allgemeinen Form der Änderung

der freien Energie für diese Beispiele: $A = p \cdot V + RT \cdot \ln \frac{\Phi}{V} - \pi \cdot \Phi$, wo Φ und V Gasvolumina und π und p Dampfdrucke sind. Können die vorkommenden Gase als ideale aufgefaßt werden, so wird bei Differentiation dieser Gleichung $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \frac{dA}{dT}$, woraus für A Unabhängigkeit vom Volumen folgt. In diesem Falle kann die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung in der Form $A - U = T \cdot \frac{dA}{dT}$ angewandt werden. Unter Annahme idealen Gaszustandes und Einführung der Gleichgewichtsdrucke p und π erhält Vf. die Gleichungen $A = RT \cdot \ln \frac{p}{\pi}$ und $U = \frac{RT^2}{\pi} \cdot \frac{d\pi}{dT} - \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$, anwendbar auf alle Vorgänge, für die die kondensierten Phasen im Anfangs- und Endzustand mit demselben Dampf bei verschiedenem Druck im Gleichgewicht sind. Stellt man die Dampfdrucke dar als Funktionen der Form $\ln p = -\frac{a}{T} + b \cdot \ln T + c + d \cdot T + e \cdot T^2 + \dots$, so bedeutet die Gleichung $\frac{dA}{dT} = 0$ die Bedingung, daß $b = b'$ und $c = c'$ ist. An die Diskussion dieser Beziehung schließt sich eine Auseinandersetzung mit der Annahme, daß $\lim_{dT \rightarrow 0} \frac{dp}{dT} = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{p}{T}$, welche als unverträglich mit der Form der Funktion zurückgewiesen wird. Weiter behandelt Vf. sehr eingehend den Fall einer isothermen Rk.: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, für den die Ausdrücke für A und U auf verschiedenen Wegen korrekt berechnet werden, und stellt schließlich die Ausdrücke von A und U für den allgemeinen Fall einer Umsetzung auf, wie sie durch die Gleichung $n_1 B_1 + n_2 B_2 + \dots = n_1' B_1' + n_2' B_2' + \dots$ gegeben ist. Bezüglich des näheren muß auf die sehr ausführlichen Originaldarstellungen verwiesen werden. Vf. geht dann zur Anwendung des Wärmesatzes auf homogene gasförmige Systeme über, diskutiert des näheren einige Formeln, die aus der NERNSTschen Hypothese folgen, und behandelt Beispiele, sowie Experimentalunterss. Das Nähere muß im Original nachgelesen werden. (Le Radium 11. 298—305. Sept.-Okt. 348—56. Nov.-Dez. [8/7.] 1919. Montpellier, Fac. des scienc., Lab. de Phys.)

KYROPOULOS.

Leonard B. Loeb, *Die relative Affinität einiger Gasmoleküle für Elektronen.* (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 5; C. 1921. III. 1377.) Die Zahl n der Zusammenstöße, nach denen durchschnittlich ein Elektron an einem Gasmolekül haftet, hängt von dessen chemischer Natur ab. Die Bestat. der Beweglichkeiten wurden durch einige neue Verss. an N_2 und Gemischen von N_2 und O_2 ergänzt. Es werden die Werte von n zusammengestellt für N_2 , H_2 , CO , NH_3 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , CO_2 , N_2O , C_2H_5Cl , Luft, O_2 und Cl_2 . Für Cl_2 ist n kleiner als $2,1 \cdot 10^3$, für O_2 gleich $8,7 \cdot 10^3$, für CO $1,6 \cdot 10^8$, für H_2 und N_2 unmeßbar groß. n ist also eine ausgesprochen individuelle Konstante, deren Werte von Substanz zu Substanz über einen sehr großen Bereich wechseln. (Philos. Magazine [6] 43. 229—36. Januar 1922. [15/7. 1921.], Chicago, RYERSON Physikal. Lab.)

BYK.

B. Anorganische Chemie.

Bernhard Neumann, *Die explosionslose Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäure mit Hilfe von Kontaktsubstanzen.* (Nach Verss. von Bergdahl, Broy und Karwat.) Die Verss. des Vfs. bestätigen die Angaben HOPPEs (D. R. P. 166593; C. 1906. I. 418) über die Vereinigung von H und Cl in wass. Lsgg. von $AlCl_3$ und $ZnCl_2$. Die Verss. mit festem $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $AlCl_3$ ergaben eine

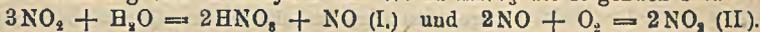
vollständige Umsetzung des *Chlorknallgases* bei 300–380°, wenn die Substanzen vorher im Chlorknallgasstrom bei 400° ausgeglüht werden. Die Versuchsanordnung war folgende: Das Chlorknallgasgemisch trat aus der Mischflasche durch ein braunes Glasrohr in die im Heraeusofen liegende Quarzpipette ein; an diese schloß sich ein Vierwegehahn mit vier Capillaren; der der Quarzpipette gegenüberliegende Arm tauchte in ein Wassergefäß, die Seitenarme waren je mit einem Zehnkugelrohr, das mit 5%ig. NaOH beschickt wurde und deren Schiffsansätze Glashähne trugen, verbunden. Da der Atmosphärendruck in der Apparatur genau eingehalten werden muß, weil bei Unterdruck durch Abgabe, bei Überdruck durch Absorption von Cl durch die Fl. die Molekularverhältnisse der beiden Gase geändert werden, wurde eine besondere Saugevorrichtung gebaut. Durch ein Manometer konnten die Druckverhältnisse vor, in und hinter der Kontaktpipette beobachtet werden; auch kleine, einfache Druckausgleicher waren eingeschaltet. Das Gemisch von H und Cl wurde zunächst in einer Zelle mit Tondiaphragma aus starker HCl elektrolytisch erzeugt; von Kathoden- und Anodenraum ging je ein braunes, zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr in eine mit W. beschickte braune Mischflasche, die von Sand umgeben in eine Blechbüchse eingebaut war. Nach einiger Zeit traten Fehlvers. auf, da das Diaphragma durch die HCl angegriffen wurde, Cl durch die vergrößerten Poren diffundierte und einen Teil des H im Moment des Entstehens vernichtete. Daher wurde später der HCl-Zelle nur Cl entnommen und H in einer Zelle mit NaOH, die in denselben Stromkreis geschaltet war, entnommen. — Nur bei kleinen Gasgeschwindigkeiten ist die Umsetzung vollständig, bei MgCl₂ von 300°, bei CaCl₂ von 305°, bei AlCl₃ von 350° ab. Die Unters. der Kontaksubstanz nach dem Vers. ergab, daß bei MgCl₂ und CaCl₂ die erwartete Zwischenstufe, Mg(OH)Cl oder Ca(OH)Cl in Mengen von 8 oder 6% vorhanden war; AlCl₃ war fast ganz in Al₂O₃ übergegangen. Eine Versuchsreihe mit reinem Quarz ergab ebenfalls vollständige Umsetzung bei 380°. Durch Beimengung von Luft tritt eine Verunreinigung der HCl mit Cl in der Art des Deaconprocesses nicht ein. — Zur B. von 1 Mol. HCl ist die Ggw. von 1 Mol. H₂O unbedingt notwendig. Zuerst spaltet sich das Cl-Molekül mit dem als Dielektrikum wirkenden W. auf; das eine Cl-Atom nimmt eine negative Ladung auf und bildet HCl, das andere, positiv geladene bildet, mit der OH-Gruppe des W. nicht dissoziierte unterchlorlige Säure: Cl₂ + H₂O = ClOH + HCl. Solange H in genügender Menge vorhanden ist, wird sie von diesem reduziert: ClOH + H₂ = H₂O + HCl. MgO oder Mg(OH)Cl bindet die entstandene HCl und gibt sie wieder ab. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 613–20. 13/12. [18/11.] 1921. Breslau, Techn. Hochschule.) JUNG.

Peter Pringsheim, *Über die Abweichungen von der Stokesschen Regel bei der Erregung der Joddampf-Fluorescenz*. Die Resonanzspektren einer mit (bei Zimmertemp. gesätt.) Joddampf gefüllten Kugel werden mit dem Lichte einer hochbelasteten Hg-Quarzlampe erregt und mit einem Spektralapp. von geringem Auflösungsvermögen photographiert. Wird die Jodkugel auf 320° erhitzt, so wird die Intensität des bei Zimmertemp. nur schwach vorhandenen zweiten antistokesschen Gliedes verdoppelt, u. es tritt noch ein neues, viertes antistokessches Glied deutlich hervor; gleichzeitig werden alle die Linien positiver Ordnung, die in der durch die schmalere Linie einer schwach belasteten Hg-Lampe hervorgerufenen Doublettheorie nach WOOD fehlen, kräftiger, während alle anderen Linien schwächer werden. Daraus folgt, daß die ersteren, darunter auch die antistokesschen Glieder, einer anderen Serie angehören als die letzteren, und daß die Extraenergie, die zur Emission antistokesscher Linien nötig ist, der intramolekularen Wärmebewegung entstammen muß. Dem entspricht auch, daß das durch die gelbe Hg-Linie ausgelöste Spektrum, das bei Zimmertemp. sehr schwach ist und auch da schon drei antistokessche

Glieder aufweist, bei 320° bedeutend an Intensität gewinnt. (Ztschr. f. Physik 7. 206—16. 1921.)

PRINGSHEIM.*

Charles Lalor Burdick, *Die Oxydation von NO und ihre katalytische Beschleunigung*. In einer vorhergegangenen Arbeit (BURDICK und FREED, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 518; C. 1921. III. 593) wurde gezeigt, daß die Haupttrk. bei der Umsetzung von Stickoxyden mit W. zu HNO₃ die folgenden sind:



Die erste Rk. verläuft äußerst rasch, aber nur bis zu einem Gleichgewicht, welches von dem völligen Verbrauch des NO₂ weit entfernt liegt. Nur dadurch, daß durch die zweite Rk. das gebildete NO abgesaugt wird, verläuft die erste quantitativ. Die zweite Rk. geht äußerst langsam vor sich. Wenn man also den Gesamtverlauf der Rk. beschleunigen will, so muß man trachten, die Rk. (II.) zu beschleunigen. Die folgenden Versuche wurden ausgeführt, um eine Substanz zu finden, welche diese Beschleunigung hervorruft, also eine Kontaksubstanz mit hoher adsorptiver Kraft für NO oder mit der Fähigkeit, mit NO eine unstabile Zwischenverb. zu liefern. Zunächst wurde versucht, die beiden Rkk. (I.) und (II.) gleichzeitig zu katalysieren. Es wurden die verschiedensten Kontaksubstanzen angewendet: Glaswolle, Porzellan, Kohle, Pt, Co, Ni, Metalloxyde usw., ohne einen Erfolg finden zu können. Dann wurde versucht, die Rk. (II.) unabhängig von (I.) derart zu katalysieren, daß NO und O₂ gemengt zuerst über den Katalysator und dann erst in Alkali geleitet wurden. Da hier die katalytische Wrkg. der verschiedenen Substanzen eine sehr verschiedene war, wurde das Reaktionsgefäß verschieden groß gewählt: bei Glaswolle 30 cm, bei Kohle 6 cm; auch die Sauerstoffkonzentration im Gasgemisch variierte in weiten Grenzen: bei Glaswolle 20% O₂, bei Kohle nur 3%.

Die Wirksamkeiten der verwendeten Katalysatoren wurden dadurch miteinander verglichen, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Rkk.:



zu einer bestimmten Zeit gemessen und verglichen wurden. Dabei ergab sich, daß bei der ersten Versuchsreihe keine Substanz irgendwelche ausgezeichnete katalytische Wrkg. ausübte; Kieselgur mit und ohne Imprägnierung mit NiO, CoO, Ni, CO, MnO₂, wirkte in gleicher Weise schwach, ebenso Kohle, Holzkohle, Platinasbest usw.; die Konstanten *K* variierten bei allen diesen Verss. nur von 12 bis 20. Der Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit dieser Körper ist ungewöhnlich; oberhalb 25° ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temp. fast unabhängig, unterhalb scheint eine Abnahme mit zunehmender Temp. die Regel zu sein; bei 0° ist sie doppelt so groß als bei 25°. Wesentliche katalytische Wrkg wurde nur bei besonders präparierter Holzkohle und Kokosnußkohle gefunden; hier steigen die Konstanten bis zu 12000. Die Anwesenheit von Wasserdampf ist von außerordentlich ungünstigem Einfluß auf den Katalysator. Bei trockenen Gasen ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit schwach negativ, bei feuchten Gasen positiv, was man dadurch erklären kann, daß der Wasserdampf bei den höheren Temp. weniger am Katalysator adsorbiert wird, also weniger stört, während bei trockenen Gasen die Gase selbst weniger adsorbiert werden, also weniger katalytische Beeinflussung erfahren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 244—251. Februar 1922. [10/10. 1921]. Cambridge.)

MARK.

A. Ll. Hughes, *Charakteristische X-Strahlen von Bor und Kohlenstoff*. Zweck der Arbeit ist die Ausfüllung der Lücke zwischen den längsten Röntgenstrahlen und den kürzesten ultravioletten Wellen. Die Krystallanalyse der Röntgenstrahlen findet ihre natürliche Grenze infolge der gegebenen Dimensionen der verfügbaren Krystallgitter. Auch die Herstellung geeigneter Gitter im gewöhnlichen Sinne, um von der langwelligen Seite her die Lücke zu füllen, findet ihre praktische Grenze,

wenn auch nicht so prinzipieller Art wie bei den Krystallgittern. Bessere Ansichten dagegen bietet die Erregung charakteristischer Strahlungen durch Elektronen wachsender Geschwindigkeit. Indem man diese Strahlungen zur Erregung von Photoelektronen benutzt, wird man in der Photostrom-Elektronengeschwindigkeitskurve Knicke erwarten, sobald eine neue charakteristische Strahlung auftritt. Derartige Strahlungen können sehr wohl in die erwähnte Lücke fallen. Ihre Schwingungszahl kann man aus der Elektronengeschwindigkeit mittels der Quantenbeziehung berechnen. Es wurden zwei App. etwas verschiedener Form zur Realisierung der Methode benutzt. Dies hatte den Vorteil, daß man sicher war, die erhaltenen Knicke beruhen nicht etwa auf zufälligen Eigenschaften des einzelnen App. Da der Photoelektronenstrom 10^{-18} Ampere, der erregende Elektronenstrom aber 10^{-5} bis 10^{-2} Ampere betrug, so mußten besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden, um sich zu vergewissern, daß nicht etwa der erstere durch den letzteren vorgetäuscht wurde. Das benutzte B und C wurde vor dem Vers. mehrere Std. lang in einer Quarzröhre auf Rotglut erhitzt, die gleichzeitig evakuiert wurde. Der W-Faden, der b. als Elektronenquelle diente, wurde ebenfalls im Vakuum vorher auf Weißglut erhitzt. Es wurden für B und C je zwei nicht sehr scharfe, aber deutliche Knicke gefunden. Sie lagen für C bei 215 Volt (57,5 Å) und 34,5 Volt (358 Å), für B bei 148 Volt (83,5 Å) und 24,5 Volt (505 Å). Vf. betrachtet sie als die Wellenlängen, die den K- und L-Absorptionen entsprechen, und zwar sollen sie speziell zur K_{α} -Linie gehören. Der L-Punkt für C ist in guter Übereinstimmung mit der Messung von L-Emissionslinien für C-Dampf. Vf. hält es für möglich, daß für Linien, bei denen wie bei diesen Elektronen des äußersten Ringes beteiligt sind, ein Einfluß der Krystallstruktur auf die Wellenlänge besteht, so daß Dampf und feste Substanz etwas verschiedene Wellenlängen ergeben müssen. Die K-Punkte lassen sich aus den K_{α} -Punkten der Elemente von Mg aufwärts extrapolieren. (Philos. Magazine [6] 43. 145–61. Januar 1922. [Juli 1921.], Univ. Kingston Canada.) BYK.

Walther Gerlach und Otto Pauli, *Das Gitter des Magnesiumoxyds*. Die Gitterstruktur von MgO wird nach der DEBYE-SCHERRERschen Methode bestimmt. Durch Verwendung eines Spaltes statt einer runden Blende wird die Expositionszeit abgekürzt. Es ergibt sich, daß MgO, das auf ganz verschiedene Arten hergestellt ist, ein flächenzentriertes Würfelgitter (NaCl-Typ) mit zweiwertigen Ionen bildet, dessen Kantenlänge zu $4,20_{\alpha} \times 10^{-8}$ cm ermittelt wird. Verschiedene Aufnahmen mit Kupfer-K-Strahlung ergeben aus der α - bzw. β -Linie die Werte: 4,211 (α), 4,230 (β), 4,195 (α), 4,202 (β), 4,191 (α), 4,190 (β), 4,219 (α), 4,227 (β), 4,195 (α), so daß die Kantenlänge auf $\pm 0,2\%$ sicher sein dürfte. Hieraus berechnet sich ein spezifisches Gewicht des MgO von 3,60. (Ztschr. f. Physik 7. 116 bis 123. 1921.) GERLACH.*

Ednard Maurer und Walter Schmidt, *Über den Einfluß verschiedener Legierungsmetalle nebst Kohlenstoff auf einige physikalische Eigenschaften des Eisens*. (Stahl u. Eisen 42. 103–5. 19/1. — C. 1922. I. 84.) ZAPPNER.

Herman V. Tartar und Harmon E. Keyes, *Die elektrische Leitfähigkeit von Zinksulfatlösungen in Anwesenheit von Schwefelsäure*. Bei der technischen Darst. von metallischem Zink durch Elektrolyse einer schwefelsauren Zinksulfatlösung, spielt die Leitfähigkeit dieser Lsg. eine entscheidende Rolle; die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium dieser Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonz. im Temp.-Bereich von 20–40°. Verwendet wurden reinstes Zinksulfat, das durch Lösen von reinstem ZnO in H_2SO_4 und dest. W. erhalten war, reinstes H_2SO_4 und dest. W., dessen Leitfähigkeit $1,1 \times 10^{-6}$ reziproke Ohm pro cm^3 betrug. Die Messungen wurden nach KOHLRAUSCH mit einer WHEATSTONEschen Brücke durchgeführt. Die Temp.-Konstanz wurde durch Einsenken in einen Thermostaten erreicht, dessen Temp. während des Vers. sich um weniger

als 0,02° änderte; Dichtemessungen mit Pyknometer. Zunächst wurde die Zelle mit einer Kaliumchloridlösung bestimmter Konz. geeicht und mit mehreren anderen bekannten Substanzen überprüft; der Fehler war geringer als 0,5%. Dann wurde zunächst die Leitfähigkeit einer neutralen $ZnSO_4$ -Lsg. gemessen und hierauf der H_2SO_4 -Gehalt gesteigert; den Abschluß bildete eine Messung reiner H_2SO_4 . Die Resultate sind in Tabellen und Kurven dargestellt; jeder Wert ist das Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Verss. Zur Best. der Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit wurden in dem angegebenen Temp.-Intervall bei 5 verschiedenen Temp. Verss. angestellt.

Ergebnis: In allen Fällen wächst die Leitfähigkeit mit steigendem H_2SO_4 -Gehalt stark an; die Leitfähigkeit einer 20%ig. Zinksulfatlsg. verhält sich zu der einer äquivalenten H_2SO_4 Lsg. wie 1:15. Dieses Ansteigen ist eine Zeitlang der Säurekonz. direkt proportional und sinkt gegen Ende etwas ab. So wie die Leitfähigkeit der H_2SO_4 durch die Anwesenheit von $ZnSO_4$ herabgesetzt wird, wird sie auch durch den Zusatz anderer Metallsulfate vermindert; speziell wurde Magnesiumsulfat in dieser Hinsicht untersucht. Die Temp.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit ist ebenfalls stark konzentrationsabhängig und ist im einzelnen Fall sehr genau linear, woraus sich für den Koeffizienten (β) die Gleichung:

$$\lambda_t = \lambda_{20} [1 + \beta(t - 20)]$$

ergibt. Gelatinezusatz stört nicht. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1127—1129. Dez. 1921. Washington, Univ.)

MARK.

Fritz Paneth, Adolf Johannsen und Max Matthies, *Über die Darstellung gasförmiger Metallhydride aus Legierungen und Lösungen*. Verss., die Ausbeute an den früher beschriebenen Metallwasserstoffen (vgl. PANETH, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 452; C. 1921. III. 1270; PANETH und NÖRRING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1693; C. 1920. III. 906) durch Variation der Bedingungen und Wahl anderer Legierungen zu verbessern, führten nicht zu immer reproduzierbaren Resultaten. Es zeigte sich nun, daß Zers. einer Legierung nicht notwendige Vorbedingung für die B. von Metallwasserstoffen ist. Spuren von Bi-Wasserstoff entstehen auch bei gemeinsamem Eintragen von Bi- und Mg-Pulver in HCl. ThC-Wasserstoff läßt sich auch aus einer Zn-Legierung gewinnen, obwohl Zn und Bi keine stöchiometrische Verb. bilden. Vor allem aber müßte bei einer in der früher beschriebenen Weise hergestellten Legierung von Mg mit ThC (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1704; C. 1919. I. 213) die Hydrid-B. aufhören, sobald die Oberflächenschicht gel. ist. Eine Unters. des zeitlichen Verlaufs der Hydrid-B. zeigte jedoch, daß dies nicht der Fall sein kann. In der Tat bildet sich Metallwasserstoff auch beim Eintragen von Mg in Lsgg. von ThC + ThB und von Po, wobei ThB-Wasserstoff in viel günstigerer Ausbeute als sonst erhalten wurde.

Die Darst. von Metallwasserstoffen auf diesem Wege ist bisher am besten bei Sn gelungen. Durch Eintragen von Mg in eine schwefelsaure Zinnlsg. unter sorgfältigem Ausschluß von Luft erhält man Zinnwasserstoff in solchen Mengen, daß sein Nachweis in der MARSH'schen Röhre sich als Vorlesungsvers. eignet. Die Spiegelabscheidung wird in der Regel erst normal, nachdem 10—15 Min. Mg eingetragen worden ist; anfangs erhält man infolge anwesender O_2 -Spuren grauweiße Beschläge dicht vor der Flamme. Entwickelt man den Zinnwasserstoff aus salzsaurer Sn-Lsgg., so scheidet sich in der Röhre fast unsichtbares $SnCl_2$ ab, das erst durch nachträgliche Behandlung mit H_2S nachgewiesen werden kann. Wahrscheinlich ist die frühzeitige Entdeckung des Zinnwasserstoffs nur durch die Verwendung salzsaurer Lsgg. verhindert worden. Die Launenhaftigkeit der Mg-Legierungen und die relativ guten Ergebnisse, die unverändertes Mg, besetzt mit kleinen Bi-Kügelchen (erhalten bei der Herst. von Mg-Bi-Legierungen), liefert, erklären sich nun vielleicht so, daß zuerst etwas Bi in Lsg. geht und dann durch

nascierenden H zu Bi-Wasserstoff reduziert wird. Offenbar tritt hierbei metallisches Bi in atomistisch feiner Verteilung als Zwischenstufe auf, da die guten Ausbeuten, die ThC- und ThB-Lsgg. beim Eintragen von Mg geben, mit gewöhnlichem Bi und Pb bisher nicht erhalten werden konnten. Bei Bi konnte nur ein schwacher Spiegel erhalten werden; Pb ergab negative Resultate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 769—75. 11/3. [23/1.] Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

Fritz Paneth, Max Matthies und Edgar Schmidt-Hebbel, *Über die Darstellung gasförmiger Metallhydride durch Glimmentladung*. Verss., gasförmige Metallhydride aus ionisierten Gasen bei gewöhnlichem Druck herzustellen, sind bisher negativ verlaufen (vgl. PANETH, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 452; C. 1921. III. 1270). Die Angaben von WENDT und LANDAUER (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 930; C. 1920. III. 706), betreffend die B. von AsH_3 und H_2S durch Überleiten von aktivem Wasserstoff über As bzw. S konnten bestätigt werden. Bi-Wasserstoff konnte auf dem gleichen Wege von den Vf. ebensowenig wie von DUANE und WENDT (Physical Review 10. 116. [1917]) erhalten werden. Auch bei Glimmentladung zwischen Blei- oder Bi-Elektroden im Plückerrohr bilden sich bei völligem Ausschluß von organischen Substanzen Metallwasserstoffe auch nicht in Spuren. Die eine Elektrode bestand bei diesen Verss. aus einem vertikal stehenden, oben mit Cu-Drahtnetz verschlossenen Messingrohr, auf dem das gekörnte Metall auflag. Auf diese Weise konnten etwa entstandene Hydride der zersetzenden Wrkg. des elektrischen Feldes sofort entzogen werden. Setzt man jedoch dem verwendeten H_2 Spuren von KW-stoffen, z. B. Leuchtgas, oder die Dämpfe von A., Ä, Glycerin, PAe., Paraffin oder Papier zu oder bringt man Kautschuk in das Entladungsrohr, so läßt sich die reichliche B. von Metallwasserstoffen durch Spiegel-B. im MAESCHschen Rohr einwandfrei nachweisen. Anorganische Katalysatoren wie Hg, O, Fe, J, S, SO_2 , H_2S , SiH_4 , NH_3 , AsH_3 oder SbH_3 , die bei der B. aktiven Stickstoffs wirksam sind, sind ohne Einfluß auf die B. von Metallhydriden. Obwohl nun unter den gewählten Versuchsbedingungen — Glimmentladung unter 8 mm Druck in CH_4 (Leuchtgas) enthaltendem H_2 — Bleiwasserstoff in ausreichender Menge entsteht, erwies sich seine Analyse nach den gewöhnlichen Methoden als unausführbar, da gleichzeitig gasförmige, fl. und feste höher molekulare KW-stoffe entstehen, die durch fraktionierte Dest. nicht zu entfernen sind. Es gelang nun, auf analoge Weise hergestellten SbH_3 derart zu analysieren, daß man die den Metallwasserstoff enthaltende Fraktion zersetzte, dann die KW-stoffe mit fl. Luft kondensierte und zurückbleibenden H_2 durch eine Pd-Capillare entfernte, wodurch sich das Volumen des H_2 durch Differenz ergab; der entstandene Sb-Spiegel wurde gewogen. Auch dieses Verf. versagte bei Pb, da als nicht kondensierbarer Gasrest ein durch Pd nicht diffundierendes Gas, wohl aus ungesättigten KW-stoffen entstandenes CH_4 , zurückblieb. Bei Zinnwasserstoff wurden auf die Formel SnH_4 stimmende Werte erhalten. Der Einwand, daß bei der Glimmentladung metallorganische Verb. entstanden sein könnten, wird nun nicht nur durch die Analyse hinfällig, sondern auch durch die Tatsache widerlegt, daß Metallwasserstoffe auf diesem Wege nur aus Pb, Bi, Sn, Sb, Te, Ge, As und Se erhalten werden konnten, während Verss. mit Al, Zn, Hg, Ti sämtlich negativ verliefen. Das geschilderte Verf. eignet sich auch zum analytischen Nachweis der erstgenannten Elemente und erfordert nur Bruchteile eines mg Substanz, z. B. konnte im Argyrodit im Laufe weniger Min. Ge nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 775—89. 11/3. [23/1.] Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

M. Polanyi, *Verfestigung von Einzelkristallen durch mechanische Bearbeitung*. Die röntgenographische Analyse hartgezogener Metalldrähte hat gezeigt, daß die Lage der Einzelkristallite in diesen Drähten eine gewisse axialsymmetrische Ordnung aufweist, welche mit der Orientierung der Kristallite in den natürlichen

Fasern übereinstimmt und daher „Faserstruktur“ genannt wird. Diese Ordnung äußert sich z. B. beim *W* darin, daß in hartgezogenen *W*-Drähten sich die Flächendiagonale (*W* hat ein raumzentriertes kubisches Gitter) des Elementarwürfels parallel der Faserachse gestellt vorfindet; eine Ordnung, die beim Anlassen (Weichwerden) des Drahtes wieder verschwindet. Man sieht somit die Parallelität zweier Erscheinungen: Ordnung unter den Einzelkristalliten und mechanische Festigkeit des Gesamtkörpers. Wenn man nun versucht, die erstere Erscheinung als Ursache der letzteren anzusehen, so wird man hierin durch folgende Versuchsergebnisse noch wesentlich bestärkt. Die Reißfestigkeit gezogener *W*-Drähte verhält sich zu der Reißfestigkeit von *W*-Einkristalldrähten, wie sie die Firma PINTSCH herstellt, etwa wie 3:1 bis 4:1. Berücksichtigt man, daß aber in beiden Fällen parallel zu verschiedenen kristallographischen Richtungen gerissen wird, so daß die Reißfestigkeiten erst durch Umrechnen auf dieselbe Richtung miteinander vergleichbar werden, so erhält man das Resultat, daß die gefundene Reißfestigkeit der Einkristalldrähte nur die Hälfte derjenigen ist, wie sie sich aus der Festigkeit der hartgezogenen Drähte ergeben müßte. Die gezogenen Drähte sind also aus irgend einem Grunde fester. So gut wie Krystallithaufen sich bei mechanischer Beanspruchung verfestigen, tun dies auch Einzelkristalle. Wenn man Einkristall-*W*-Drähte zerreißt, so findet ein Fließen mit starker Querschnittsverjüngung und damit eine beträchtliche bis zu 38%ige Verfestigung statt. Auch durch Kaltrecken und Hartziehen lassen sich Einzelkristalle von *W* verfestigen; durch Anlassen nimmt die Festigkeit wieder ab. Daß diese Eigenschaften nicht dem *W* allein zukommen, beweisen Vers., welche mit Steinsalz vorgenommen wurden. Durch Schleifen lassen sich Steinsalzprismen verfestigen; durch Anlassen verlieren sie wieder ihre erhöhte Festigkeit. Auch Zinkeinkristalldrähte zeigen ähnliches Verh. wie *W*-Drähte. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 16—20. 15/9. 1921. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Faserstoffchemie.)

MARK.

N. Parravano und P. Agostini, *Der Einfluß gasförmiger Verunreinigungen auf die Rekristallisation von Gold und Silber*. Wenn man ein Metall in der Wärme dehnt, so haben die durch den Zug veränderten Krystallitlamellen die Möglichkeit, sich zu neuen Gebilden zusammenschließen, so daß die Dehnung mit keiner Veränderung der mechanischen Eigenschaften verbunden ist. Dehnt man aber in der Kälte, dann ist die Rekristallisationsgeschwindigkeit zu gering, um die durch die äußeren Kräfte hervorgebrachte Deformation der Einzelkristallite wieder zu verwischen: das Metall erhält eine größere Härte. Je tiefer die Temp. beim Hartziehen, um so größer ist der Erfolg. Durch „Anlassen“ können solche hartgezogene Drähte wieder weich gemacht werden, wobei die Rekristallisationsgeschwindigkeit maßgebend ist für die Abnahme der Härte beim Anlassen. Vf. untersuchen, wie diese Rekristallisationsgeschwindigkeit durch anwesende Verunreinigungen speziell durch Gase beeinflusst wird. Hierzu wurden Au und Ag unter den verschiedensten Verhältnissen geschmolzen und wieder erkalten gelassen: Im Vakuum, unter H_2 , O_2 , N_2 und CO_2 . In den erkalteten Stücken wurde der Grad der Rekristallisation durch Härtemessung mit einem Skleroskop nach SHORE bestimmt. Jeder Wert ist ein Mittel aus 10 Einzelbeobachtungen. Das verwendete Ag bestand zu 99,9%, das Gold zu 99,8% aus reinem Metall. Die Ergebnisse werden in 2 Diagrammen dargestellt, in welchen die Härte der Metalle in Abhängigkeit gebracht wird von der Lauge des Anlassens. Je länger man anläßt, um so weicher wird das entstehende Krystallitgefüge. Am wenigsten wird die Rekristallisation durch O_2 beeinflusst, am meisten durch H_2 ; die anderen Gase und das Vakuum liegen in der Mitte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [II.] 30. 481—85. 18/12. 1921. Rom, Univ.)

MARK.

E. Take, *Magnetische Messungen an dem chemisch reinsten Platin*. Mit der

verbesserten CURIESchen magnetischen Wage an reinstem Platin mit mindestens 99,99% Feingehalt wurde Hysteresis gefunden und die Hystereseschleife für Felder von 1000—17000 Gauß aufgenommen. (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. [3] 2. 28—29. 1921; Physik. Ber. 3. 29. Ref. GÜMLICH.) PFLÜCKE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. F. Joffe und M. V. Kirpitcheva, *Röntgenogramme deformierter Krystalle*. Einzelne Krystalle wie *Steinsalz* können infolge Erwärmung oder Druck eine dauernde Deformation erfahren, ohne daß scheinbar ihre Einheitlichkeit leidet. Über die bei Druck eintretenden Veränderungen haben sich Vf. mit Hilfe LAUEscher Röntgenogramme Auskunft verschafft, wobei das Diagramm entweder auf einem fluoreszierenden Schirm oder photographisch aufgenommen wurde. Nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze verlängern sich die einzelnen Punkte des Diagramms. Die Linie ist bedingt durch die Vielfältigkeit kleiner Kryställchen, in die der große Krystall zerfällt. Ihre Dimensionen sind von der Größenordnung eines $\frac{1}{100}$ mm. Die Teilkristalle gleiten laut Ausweis des Diagramms längs der Ebene des Rhombendodekaeders, wobei sie sich gleichzeitig um gewisse Winkel drehen. Die Identität der Röntgenspektren der Teilkristalle und des undeformierten Gesamtkristalls läßt sich durch Photographie eines Ag-Linienröntgenspektrums zeigen. Insbesondere stimmen die Gitterkonstanten überein. Ähnliche Resultate wurden für $CaSO_4$ und für eine Reihe natürlicher Mineralien mit unregelmäßigen Flächen erhalten. *Quarz* zeigt keine verlängerten Flecke des LAUE-Diagramms, bis er bricht. Hier stimmt die Elastizitäts- mit der Bruchgrenze überein. Bei direkter Beobachtung auf dem Fluoreszenzschirm kann man so bequem die Elastizitätsgrenze verschiedener Materialien bestimmen. Die Bruchgrenze von *Steinsalz* hängt nicht von der Oberflächenschicht ab, sondern nur von der Gleitrichtung. Durch gleichzeitige Aufnahme der LAUE-Diagramme eines deformierten und nicht deformierten Krystalls kann man die Winkel messen, um die sich verschiedene kristallographische Flächen unter Wrkg. der Deformation drehen. (Philos. Magazine [6] 43. 204—6. Januar 1921. [1919.] Petrograd, Röntgenologisches und Röntgenographisches Inst.) BYK.

F. Rinne, *Über kristallographische Achsen in stereochemischer Hinsicht*. Vf. will zum Zwecke einer möglichst vereinfachten Darst. von Umständen, die sich bei Betrachtung der Feinbauarten der Krystalle ergeben, die Bedeutung der WEISSchen kristallographischen Achsen fortentwickeln. Er stellt neben diese die cm-Krystallachsen und das daraus abgeleitete Krystalleinheitsvolum und -einheitsgewicht, ferner Molachsen (das sind die von BECKE und MUTHMANN eingeführten topischen Achsen) und Molvolum und -gewicht, sowie Leptonische Achsen, Leptonbereich und -gewicht und schließlich Zellenachsen, Zellenbereich und -gewicht. Leptonbereich ergibt sich durch Division von Molvolum mit $6,05 \cdot 10^{23}$ (LOSCHMIDT'sche Zahl), Zellenbereich durch Multiplikation von Leptonbereich mit der röntgenographisch festzustellenden Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped. — Die Änderungen, die diese Dimensionen unter Einfluß von Wrkg. der Temp., sowie durch isomorphe Beimischung erfahren können, werden nebeneinandergestellt. Die Deformation durch isomorphen Ersatz ist bedeutend größer, z. B. verhält sich die Änderung der leptonischen Achsen bei KCl durch Temperaturerhöhung um 500° zu der durch Ersatz von Cl durch Br bezw. von Cl durch J wie 1:2,043:5,160. Die Raumbanspruchung der Ionen hängt anscheinend von den beigemengten Isomorphen ab. (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 408—16. 1/11. 1911. Leipzig, Mineralog.-petrogr. Inst.) SPANGENBERG.

Shukunoké Kōzu und Yoshitoshi Endō, *Röntgenstrahlenanalyse von Adular und Mondstein und der Einfluß der Temperatur auf die Atomanordnung dieser*

Mineralien. Mittels der LAUE-Methode wurden untersucht 1. Adular vom St. Gotthard ($Or_{88,3} Ab_{9,8} An_{2,4}$) und 2. Mondstein von Ceylon ($Or_{71,4} Ab_{23,1} An_{7,5}$; Analysen von K. Seto). Es wurden ca. 1 mm dicke Platten nach (001) und (010) verwendet. Während bei Adular nur einfache Kurven mit Interferenzflecken auftreten, werden beim Mondstein gewisse Kurven von Flecken doppelt beobachtet. In Übereinstimmung mit dem chemischen Befund wird der verwendete Adular als homogener Mischkristall, der Mondstein aber als aus 2 Arten von Mischkristallen bestehend aufgefaßt, wodurch bei letzterem das doppelte Auftreten bestimmter Interferenzflecken durch die beiden verschiedenen Arten von Raumgittern erklärt wird. — Temp. von 25–1060° ändern an dem Röntgenogramm des Adulars nichts, dagegen wird beim Mondstein bei steigender Temp. das eine System von Interferenzflecken ständig schwächer und nähert sich immer mehr dem anderen, bis beide schließlich zu einem verschmelzen. Beim Abkühlen wird die umgekehrte Erscheinung beobachtet, bis zu 700° vergrößert sich dabei der Abstand der beiden Systeme von Interferenzflecken und bleibt bei weiterer Abkühlung konstant. — Abkühlen in fl. Luft bringt keine Veränderung der Röntgenogramme gegenüber den bei Zimmertemp. aufgenommenen hervor. — Die Ursache des Schillerns beim Mondstein wird in Zusammenhang gebracht mit der besonderen Anordnung von Netzebenen in den zu Grunde liegenden zwei Arten von Raumgittern. Andere schillernde Alkalifeldspate (Mondstein von Korea, vgl. Kôzu und Suzuki, nachst. Ref., und Natronorthoklas von Frederiksvärn, Norwegen) zeigten die gleiche Art von Röntgenogrammen. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [III.] 1. 1–17. Juni 1921.) SPANGENBERG.

Shukusuké Kôzu und Masatoshi Suzuki, *Optische, chemische und thermische Eigenschaften des Mondsteins von Korea.* (Vgl. Kôzu und Endô, vorst. Ref.) Das Mineral kommt in 2–10 mm großen Krystallen mit den Formen {001}, {010}, {100}, {110}, {201}, {111}, {120}, {021}, {130} und {151}? von Sankyôri, Kakomen, Kwankyôhokudô, Korea. $2E = 60^{\circ} 5'$; $2V = 38^{\circ} 13'$; optisch negativ, $\alpha = 1,5230$, $\beta = 1,5237$, $\gamma = 1,5293$. Analyse (K. Seto): SiO_2 65,97, Al_2O_3 18,60, Fe_2O_3 0,81, CaO 0,99, K_2O 0,63, Na_2O 3,52, d. h. $Or_{61} Ab_{23,7} An_{5,3}$. — Röntgenstrahlenanalyse ergab wie beim Mondstein von Ceylon (vgl. vorst. Ref.) zwei Arten von Mischkristallen, aber während bei letzterem die charakteristischen doppelten Interferenzflecken auf der Basis auftreten, werden sie bei diesem auf der seitlichen Endfläche beobachtet. Die beiden Fleckensysteme fallen hier auch schon unterhalb von 790° in eins zusammen. Beginn des Schmelzens 1100°, Ende 1213°, Schmelzintervall 113°. Der Schiller verschwand ebenfalls unterhalb 790°. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [III.] 1. 19–23. Juni 1921.) SPANGENBERG.

Shukusuké Kôzu und Kunikatsu Seto, *Sanidin aus der Eifel.* Analyse: SiO_2 66,11, Al_2O_3 18,63, MgO 0,12, CaO 0,25, Na_2O 2,52, K_2O 12,71; d. h. $Or_{75,9} Ab_{27,3} An_{1,8}$. Während Röntgenstrahlenanalyse des chemisch ähnlichen Mondsteins von Ceylon (vgl. SH. Kôzu und Y. Endô, vorst. Ref.) Entmischung in zwei Komponenten anzeigt, scheint der Sanidin aus der Eifel Lauediagramme eines homogenen Mischkristalls zu liefern, wie aus der Aufnahme von Rinne (N. Jahrb. f. Mineral. 1916. II. 90; C. 1917. I. 32) hervorgeht. — Beginn des Schmelzens 1160°, Ende 1270°. — Die Abhängigkeit des halben optischen Achsenwinkels (E) von der Temp. bei gegebener Wellenlänge und von der Wellenlänge bei gegebener Temp. wird formuliert. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [III.] 1. 25–32. Juni 1921.) SPANGENBERG.

G. Aminoff, *Über die Krystallstruktur des Pyrochroits.* Material von LANGBANS Gruben, sowie Bruceit und Manganbruceit (mit 10,46 bzw. 6,48% MnO) wurden mittels Lauephotogrammen nach {0001} untersucht. Symmetrie der Lauediagramme entspricht D_{2d} ; Raumgruppe \mathcal{D}_{2d}^4 . Atomkoordinaten [{000}] für Mn bzw. Mg, für

OH-Gruppen $[\frac{2}{3} \frac{1}{2} \alpha]$ und $[\frac{1}{3} \frac{1}{2} 1 - \alpha]$. Translationsgruppe I_7 . Aus den Intensitäten ergibt sich $x = 0,222$. Für Pyrochroit wird $a = 3,34 \text{ \AA}$ und $c = 4,68 \text{ \AA}$, für Brucit $a = 3,13 \text{ \AA}$ und $c = 4,75 \text{ \AA}$. Spaltbarkeit nach {0001} bei der angenommenen Struktur verständlich. Lauephotogramme von an der Luft oxydiertem Pyrochroit (Zus. etwa $\text{MnO}(\text{OH})$) nach {0001} unterscheiden sich von denen an frischem Material dadurch, daß die Beugungsflecken zu radialen Streifen verzerrt sind. Analoges Verb. zeigen Metabrucit, durch Erhitzen aus Brucit hergestelltes MnO , sowie gepreßter Pyrochroit und Brucit. (Vgl. N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 145; nachf. Ref.) (Geol. Fören. Förb. Stockholm 41. 407—30. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 130—31. 15/10. 1921. Ref. GROSS.) SPANGENBERG.

G. Aminoff, *Röntgenstrahlen-, Asterismus“ auf Lauephotogrammen.* Die vom Primärstrahl einstrich aus radial verzerrten Beugungsflecken, die Vf. auf Lauephotogrammen nach {0001} bei entwässertem Brucit (Metabrucit MgO) und oxydiertem Pyrochroit ($\text{MnO} \cdot \text{OH}$) erhalten hat (vgl. vorst. Ref.), werden erklärt, indem in diesen für die noch verbleibenden Atome bei nahezu gleichen Gitterabständen die gleichen Lagen wie im Ausgangsmaterial angenommen werden, d. h. für Metabrucit: Mg in $[[000]]$ und O in $[\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{2}{3}]$ und für oxydierten Pyrochroit: Mn in $[[000]]$, O in $[\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{2}{3}]$ und OH in $[\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}]$ bei unveränderter Translationsgruppe. Krystalsymmetrie ändert sich in C_{2v} , Raumgruppe in C_{2v}^1 . Der beobachtete, als Röntgenstrahlen-asterismus bezeichnete Effekt wird damit erklärt, daß ein Netzebenensatz nicht mehr äquidistant ist. (Geol. Fören. Förb. Stockholm 41. 534—38. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 131. 15/10. 1921. Ref. GROSS.) SPANGENBERG.

G. Aminoff, *Über Bäckströmit, eine rhombische Modifikation der Verbindung $\text{Mn}(\text{OH})_2$.* Fundort in den sogen. Kalkspatpalten zu Långban zusammen mit gleichaltrigem Schwerspat u. Kalkspat u. jüngerem Flußspat, Manganit, Allaktit B, Eisenglanz, Manganocalcit. Auch älter als der häufigere Pyrochroit; wird wie dieser an der Luft schwarz, Analyse an umgewandeltem Material zeigt, daß sich die Zus. der des Manganits nähert. Da die Zus. von Bäckströmit und Pyrochroit im umgewandelten Zustand die gleiche ist, hat Vf. hierauf die Ansicht gegründet, daß beides verschiedene Modifikationen von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ sind. Bäckströmit nach seltenen meßbaren Krystallen rhombisch, $a : b : c = 0,7393 : 1 : 0,6918$, in vier verschiedenen Ausbildungsarten. Röntgenogramme nach {010} zeigen in allen Einzelheiten das trigonale Diagramm, das Vf. früher (vgl. vorst. Ref.) von {0001} des Pyrochroits erhalten hatte. Daraus wird gefolgert, daß mit fortschreitender Krystallisation die rhombische Modifikation instabil wurde u. in die rhomboedrische (Pyrochroit-)Modifikation umgewandelt wurde. (Geol. Fören. Förb. 41. 473—91. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1921. II. 145—47. 15/10. 1921. Referent BERGÉAT.) SPA.

Assar Hadding, *Röntgenographische Untersuchung von Feldspat.* Vf. hat Röntgenogramme nach der LAUE-Methode von Adular (Eggischhorn im Wallis), Sanidin (Drachenfels), Mikroklin (Pargas), Mikroklin (Pikes Peak, Colorado), Orthoklasmikroperthit (Holmsbo, Kristianiagebiet), Natronorthoklas (Narsarsuk, Grönland), Hyalophan (Binn, Schweiz), Celsian (Jakobsberg, Värmland), Albit (Kiribinsk), Labradorit (Blaafjeld, Stavangers Amt) und Anorthit (Tunaberg, Schweden), aufgenommen. — Aus den Diagrammen wird gefolgert, daß in den scheinbar völlig homogenen Natronorthoklasen Orthoklas und Albit vorhanden sind, also keine homogenen Mischkrystalle vorliegen, denn Orthoklaspertit und Natronorthoklas zeigen beide doppelte Interferenzflecke, während diese bei allen übrigen Feldspaten einfach sind. — Zur Unterscheidung der Feldspatarten ist die LAUE-Methode nicht geeignet. DEBYE-Diagramme versagen ebenfalls. (Kungl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar. N. F. 32. Nr. 6. 1—25. Lunds Univ. Årsskrift 1921. Sep. v. Vf.) SPA.

Rudolf Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate.* X. (IX. vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 54. 127; C. 1914. II.

891.) Zufällig erhaltene größere Krystalle von *Rhomboklas* (Ferritetrasulfat, das vom Vf. geschrieben wird $[(\text{HO})\text{Fe}]_2[\text{HSO}_4]_4 + 6\text{aq}$), erlaubten geometrische Unters. Krystallsystem monoklin, fast rhombisch, mit $a : b : c = 0,4633 : 1 : 0,7416$; $\beta = 89^\circ 6'$. Charakter der Doppelbrechung negativ; I. Mittellinie $\perp \{001\}$ und $\gamma = 1,650$, $\beta = 1,551$ mittels Einbettungsmethode bestimmt. — Im Hinblick auf mit dem Vf. nicht übereinstimmende Ergebnisse von WIRTH und BARKE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 87. 13; C. 1914. II. 301) wird festgestellt, daß tatsächlich der Rhomboklas im Exsiccator über H_2SO_4 langsam H_2O abgibt, bei höheren Temp. im Trockenschrank zwischen 56 und 64° werden die 6 Mol. W. vollkommen abgegeben. Bei 128° entsteht aus $[(\text{HO})\text{Fe}][\text{SO}_4\text{H}]_2$ zuerst $\text{Fe}[\text{SO}_4][\text{SO}_4\text{H}]$ und danach erst $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. — In feuchtem Raume ziehen sowohl Rhomboklas wie Coquimbite und Copiapite W. an und zerfließen; die Abtropfflüssigkeiten sind wss. Lsgg. der betreffenden Salze. Alle Lsgg. der Ferrisulfate sind hydrolytisch gespalten, die Hydrolyse strebt dabei die B. der Verb. $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Amarantit) an. Beim Konzentrieren lagert sich die abgespaltene H_2SO_4 an dieses Molekül wieder an, wobei je nach Überschuß und Konz. der H_2SO_4 Copiapite oder Coquimbite oder Rhomboklas allein oder nebeneinander entstehen. Aus Gemengen dieser Sulfate kann in feuchter Luft Rhomboklas neben Copiapite vollkommen weggelöst werden. — Das wasserfreie Ferritetrasulfat $[(\text{HO})\text{Fe}]_2[\text{SO}_4\text{H}]_4$ wurde in Krystallen erhalten, am besten aus mindestens 66,53% H_2SO_4 enthaltender Mutterlauge bei über 100° . Die Krystalle sind komplizierte Zwillinge und Drillinge, sechseitig blättchenförmig, anscheinend Kombination von Rhomboeder mit Basis, von blaßroter Farbe, zu Winkelmessungen zu dünn; u. Mk. als aus optisch zweiachsigen, wahrscheinlich monoklinen, Individuen aufgebaut zu erkennen; deren scheinbarer Achsenwinkel $2E$ für Na-Licht 21° . (Ztschr. f. Kristallogr. 56. 353—85. 1/11. [Ostern.] 1921. Graz.) SPANGENBERG.

Per Geijer, *Über Fluocerit und Tysonit*. Vf. untersuchte Fluocerit von Broddbo (bei Falun) und Österby (südl. Falun) in der Absicht, etwaige Unterschiede von Tysonit festzulegen. Es wird festgestellt, daß Unterschiede im Achsenverhältnis nicht erwiesen sind; dagegen sind optische Eigenschaften u. Spaltbarkeit identisch; Abweichungen in DD. und chemischer Zus. sind erklärlich. *Fluocerit* (optisch negativ, hexagonal, $\omega = 1,618$, $\varepsilon = 1,611$) und *Tysonit* (optisch negativ, hexagonal, $\omega = 1,613$, $\varepsilon = 1,607$) sind zweifellos ein und dasselbe Mineral, für das der ältere Name Fluocerit beibehalten wird. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 43. 19—23. 1921. Sep. v. Vf.) SPANGENBERG.

G. Aminoff, *Über das Mineral Allaktit*. Hauptsächlich optische u. geometrisch-kristallographische Unters. von Allaktit von Långbanshyttan. Neuaufstellung; $a : b : c = 0,8206 : 1 : 0,4508$; $\beta = 95^\circ 37'$. — Chemische Zus. und Stellung im Mineralsystem (Verhältnis zur Vivianitgruppe), sowie V. und Paragenesis werden ausführlich besprochen. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 43. 24—52. 1921. [Nov. 1920.] Sep. v. Vf.) SPANGENBERG.

Ernst Kalkowsky, *Mikroskopischer Cölestin im Röt von Jena als geologische Erscheinung*. Mkr. Cölestin wurde gefunden im untersten Gips und im Rhizocorallium-Dolomit des Röttes. Zur Erkennung war es nötig, von den untersuchten Gesteinen mehrfach bis über 1 kg in ca. 15%ig., fast sd. HCl aufzulösen und den Rückstand nach möglichster Abscheidung von Ton, Quarzsand usw. mkr. und chemisch zu prüfen. Die Rötgesteine enthalten außer Ton und jüngerem Kalkspat vor allem Dolomit, Anhydrit, Quarz (Hyazinthen), Albit, Grossular, Rutil. Cölestin fand sich in winzigen Einzelkryställchen, in größeren Krystallen und Körnern, in Büscheln und radial-strahligen Sphärolithen und in Pseudomorphosen nach Molluskenschalen. In den Gipsen enthaltener Cölestin war von Ba frei, solcher aus dem Rhizocorallium-Dolomit hatte 2,341% BaSO_4 Gehalt. — Für die Entstehung

des Cölestins kann nach Vf. rein chemisch-physikalische Abscheidung deswegen nicht in Frage kommen, weil nicht alle Schichten SrSO_4 enthalten. Vf. nimmt vielmehr Anreicherung des Sr durch Radiolarien von der Gruppe der Acantharia an, deren Skelett aus SrSO_4 besteht. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. A. 73. 1—23. Januar bis Juni 1921. [7/8. 1919.] SPANGENBERG.)

Manjirō Watanabō, Corlandtit und die damit vergesellschafteten Gesteine von Nishi-Dōhira, Prov. Hitachi. Beschreibung von V. u. mkr. Unters. eines poikilitischen Hornblendeproxenperidotites. Analyse: SiO_2 47,13, Al_2O_3 7,81, Fe_2O_3 2,07, FeO 9,02, MgO 15,03, CaO 14,17, Na_2O 0,43, K_2O 0,52, H_2O +2,82, TiO_2 0,55, P_2O_5 0,39, MnO 0,35 (Analytiker Takayanagi). — Damit vergesellschaftet treten auf: Hornblendit, quarzführender Hornblendegabbro und feinkörniger Quarzdiorit. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. [III.] I. 33—50. Juni 1921) SPA.

K. Schloßmacher, Mikroskopische Untersuchungsbeiträge zur Kenntnis der kanadischen Kobalt-Nickel-Silberformation. An einer Probe mit der Bezeichnung „Edle Kobaltsilberformation, Rotnickelkies mit Speiskobalt, Zinkblende u. Kalkapat von Kobalt in Kanada“ wird mittels metallographisch-mkr. Unters. festgestellt, daß Silber in seinem V. vorzugsweise an die Rotnickelkies Kalkapatpartien gebunden ist. Kobaltglanz ist älter als Speiskobalt und wird besonders durch Rotnickelkies stark korrodiert. Die etwas schwierige Best. des Kobaltglanzes wurde durch Ätzung mit HNO_3 erleichtert und durch die chemische Gesamtanalyse bestätigt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 29. 131—34. Sept. 1921.) SPANGENBERG.

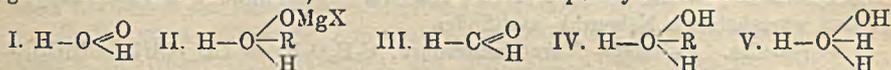
R. Nasini und C. Porlezza, Die stündliche Radioaktivität der Mineralquellen. Das Kohlensäure-Schwefel-Borsäurewasser der Thermen von Saturnia. Für medizinische Zwecke kommt es nicht nur auf den Gehalt der Wässer an radioaktiver Substanz an, sondern auch auf die von der Quelle in einer bestimmten Zeit gelieferte Radioaktivität. Das spielt besonders eine Rolle bei Heilkuren in radioaktiver Atmosphäre. Hier muß man nicht nur wissen, wieviel Emanation in 1 cm Luft enthalten ist, sondern auch welche Mengen derartige Luft die Quelle in der Stunde abgibt. Dies ist die stündliche Radioaktivität der Quelle. Dabei ist zwischen einer stündlichen Aktivität im Gase und im W. selbst zu unterscheiden. Letztere wird namentlich dann von Bedeutung, wenn infolge starker Bewegung des W. fortdauernd Emanation an die Luft abgegeben wird, so daß der Patient auch Emanation dieses Ursprunges einatmet. Für die speziell von ihnen untersuchte Quelle von Saturnia bestimmen Vff. die stündliche Radioaktivität zu 137 Mikrocurie pro Stunde. Sie geben außerdem die Resultate einer Analyse des W. von Saturnia, die im einzelnen bereits an anderen Stellen veröffentlicht sind. Sie stellen einmal die physikalisch-chemischen Daten und die auf die gel. Gase bezüglich zusammen, ferner die auf die Zus. des W. in Ionen bezüglichen sowie diejenigen, die einen Anhalt für den Dissoziationsgrad ergeben. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 543—45. Dezember 1921.) BYK.

G. Ponte, Der Aftitalit in den Fumarolen des Ätna. Die chemischen und physikalischen Verhältnisse, die in einer im Anschluß an den Lavaausbruch von 1917 entstandenen Fumarole zur B. von Aftitalit führten, sowie die Zus. des Minerals werden besprochen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 362—65. 1919.) BISTER.

Venturino Sabatini, Vulkanische Explosionen. III. Vulkanische Explosionsstoffe außer dem Wasserstoff. Aktionsmöglichkeit der vulkanischen Explosionsstoffe. (II. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. 505; C. 1920. I. 152). Die Möglichkeiten zur Entstehung vulkanischer Ausbrüche durch explosionsartige Rk. der anderen Gase, die von weit geringerer Bedeutung hierfür sind, werden besprochen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 83—86. Jan. 1919.) BISTER.

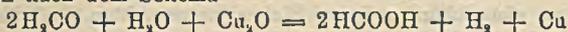
D. Organische Chemie.

B. Oddo und R. Binaghi, *Neue synthetische Methode für primäre Alkohole und über die Konstitution des Wasserstoffsperoxyds*. Vff. haben gefunden, daß bei der Einw. von 30%ig. H_2O_2 auf *Alkylmagnesiumhalogenide*, $R \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot X$, in guter Ausbeute primäre Alkohole entstehen, indem die Rk. der Mg-Verbb. mit dem H_2O_2 schneller verläuft, als mit dem vorhandenen H_2O . Intermediär entsteht eine Additionsverb. der Mg-Verb. mit H_2O_2 (gelbliche Kügelchen), die dann wieder in Lsg. geht. Vff. schließen daraus, daß das Wasserstoffsperoxyd die Konst. I. und das



Additionsprod. die Konst. II. besitzt. Die Rk. des H_2O_2 wäre also analog der des Formaldehyds (III.). Wie letzterer als Prod. den Alkohol $R \cdot CH_2 \cdot OH$ liefert, könnte hier ein unbeständiges Zwischenprod. IV. entstehen, das sofort in H_2O und ROH zerfällt, und man könnte auch an die Existenz eines dimeren Wassermoleküls (V.) denken, das leicht zerfällt und erklärt, warum W. immer als Monohydroxyverb. reagiert. Bisher wurden A., Isobutyl- u. Isoamylalkohol so dargestellt. (Gazz. chim. ital. 51. II. 343—48. Nov. [Aug.] 1921. Cagliari, Pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

Erich Müller, *Die innere oder katalytische Dehydroxydation des Formaldehydes*. (Vgl. Dissertation von MARTIN KLEMM, Dresden 1921.) Im Gegensatz zu den Anschauungen von O. LOEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 144. [1887], zeigt sich, daß die Oxydation des Formaldehydes in Ggw. von Cuproxyd keine katalytische Rk. ist, sondern nach dem Schema

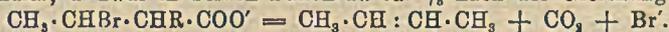


verläuft. Dieselbe oxydierende Wrkg. auf Formaldehyd üben auch eine Reihe anderer Oxydationsmittel aus, besonders bei Anwesenheit von Pt und Rh. Rh selbst begünstigt diese innere Dehydroxydation auch ohne Oxydationsmittel in besonderer Weise. Als Reaktionsverlauf wird ein der CANIZZARO-Rk. analoger angenommen, so daß ein Molekül Aldehyd ein anderes zur Säure oxydiert, während es selbst zum Alkohol reduziert wird. Hierbei wird ein Oxyaldehyd als Zwischenprod. angenommen. Neben der CANIZZARO Rk. verläuft die Dehydroxydation noch nach der Bruttoformel $H_2CO + H_2O = HCOON + H_2$ unter Wasserstoffentwicklung. Dieser Reaktionsmechanismus wird experimentell bewiesen und gleichzeitig der Einfluß von Alkali auf den Verlauf der Rk. mit seiner Hilfe erklärt. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 558—63. 1/12. [18/8.] 1921. Dresden.) MARK.

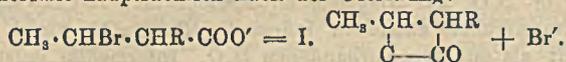
Erich Müller, *Die Dehydroxydation der Alkohole*. (Vgl. Dissertation von OTTO HAUFFE, Dresden 1921.) Im Anschluß an eine frühere Mitteilung (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 27. 558; vorst. Ref.) lag die Annahme nahe, daß, wie beim Formaldehyd, so auch beim *Methylalkohol* in wss. Lsg. ein Oxymethylalkohol bezw. dessen Anionen vorhanden sein könnten. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch erbracht, daß gezeigt wird, daß bei der elektrolytischen Oxydation des CH_3OH Wasserstoff entsteht. Nun lag es nahe, zu versuchen, ob nicht auch chemische Oxydationsmittel oder Katalysatoren die Rk. im gleichen Sinne zu leiten imstande wären. Hierzu zeigten sich Ferricyankalium in alkal. Lsg. und fein verteiltes Rh geeignet. Es wurden eine Reihe von Alkoholen untersucht u. ebenso wie beim CH_3OH Wasserstoffentwicklung gefunden: A., *Propylalkohol, Isopropylalkohol, sekundärer und tertiärer Isobutylalkohol, Benzylalkohol, Glykol, Glycerin und Mannit*. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 563—67. 1/12. [18/8.] 1921. Dresden.) MARK.

Hjalmar Johansson und Sidney M. Hagman, *Zur Kenntnis der β -halogen-substituierten Fettsäuren und der β -Lactone*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit von JOHANSSON (Kungl. Fisiografiska Sällskapets Handlingar, N. F. 27. Nr. 8;

C. 1916. II. 557) haben Vff. zwei neue β -Lactone aus β -Brom- α -methylbuttersäure u. β -Brom- α -äthylbuttersäure dargestellt. Die Zers. der Na-Salze der Säuren verläuft monomolekular, u. zwar in beiden Fällen zu ca. $\frac{2}{3}$ nach der Gleichung:



Der Rest zerfällt hauptsächlich nach der Gleichung:



Die Hydrolyse dieser beiden Lactone verläuft nicht, wie beim Propiolacton u. Isobutyrolacton, streng monomolekular, sondern zeigt merkliche H-Ionenkatalyse, so daß wahrscheinlich Nebenrkk. stattfinden.

Versuche. α -Methyl- β -brombuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Aus Tiglinsäure in wss. HBr durch Sättigen mit HBr unter starker Kühlung. Krystalle aus CCl_4 oder PAe., F. 63–64°. — α -Methyl- β -butyrolacton, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ (I., R = CH_3). Beim Turbinieren der neutralen wss. Na-Salzlsg. vorstehender Säure mit Chlf. bei ca. 30°. Farblose, leichtfl., stark lichtbrechende Fl., K_p_{11} 67 bis 67,5°, E. ca. –30°, F. ca. –24°, zll. in W., mit A., Ä, Chlf. mischbar. D_{20}^{20} 0,9862. — α -Äthyl- β -brombuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Aus α -Äthylcrotonsäure u. HBr, Krystalle aus PAe., F. 25°. — α -Äthyl- β -butyrolacton, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$ (I., R = C_2H_5). Darst. analog der α -Methylverb. Leichtbewegliche Fl., Kp_{13} 79–81°, mischbar mit A., Ä, Chlf. E. ca. –50° (unvollständig). F. erst bei –25° klar, D_{20}^{20} 0,9700. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 647–58. 11/3. [21/1] Lund, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

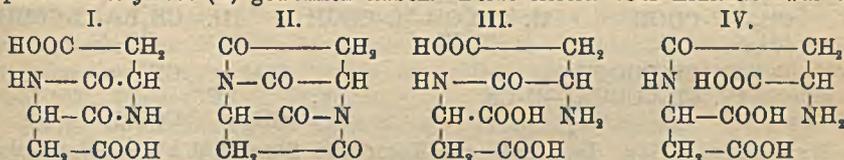
H. Bechhold und S. M. Neuschlosz, *Ultrafiltrationsstudien im Lecithinsol*. Im Gegensatz zu sämtlichen anderen bisher untersuchten Kolloiden ist beim w. Lecithinsol nicht lediglich die Größe der einzelnen Teilchen dafür verantwortlich, ob dieselben vom Filter durchgelassen oder zurückgehalten werden. Bei höherem Filtrationsdruck können vielmehr grobdisperse Teilchen des Lecithins auch ein solches Ultrafilter passieren, dessen Poren kleiner sind, als dem Durchmesser der Lecithinpartikel entspricht. Das wird durch die geringe Grenzflächenspannung zwischen W. und Lecithin ermöglicht. — Ein Teil des Lecithins wird durch das Filter adsorbiert. (Kolloid-Ztschr. 29. 81–89. Aug. [9/3.] 1921. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.)

LIESEGANG.

Anton Skrabal und Emmy Raith, *Zur alkalischen Verseifung der Ester der beiden Äthylendicarbonsäuren*. Vff. haben die *Methylester der Fumarsäure und Maleinsäure* alkal. verseift und die Geschwindigkeiten k_1 und k_2 der Stufenrkk. gemessen. Dabei boten sich Schwierigkeiten: die geringe Wasserlöslichkeit der Ester und die Wahl eines Hydroxylionpuffers, da die Verseifung mit Natron zu rasch geht. Der Ammoniak-Ammonsalzpuffer erwies sich hinsichtlich des Reaktionstempos als sehr geeignet, war aber unbrauchbar infolge Amidbildung, die neben der Verseifung einherläuft. Vff. haben daher die Verseifung wieder mit Soda bei 25° durchgeführt. Bei dem *Fumarsäuremethylester* reagiert das erste Methyl 22 Mal schneller als das zweite; die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogenen Konstanten der Stufenrkk. sind $k_1 = 414$ u. $k_2 = 19$. Bei dem *Maleinsäuremethylester* reagiert das erste Methyl 67 Mal schneller als das zweite; $k_1 = 48$ und $k_2 = 0,72$. Vergleicht man die Geschwindigkeitskoeffizienten mit den Dissoziationskonstanten der freien Säuren ($1,0 \times 10^{-3}$ und $3,2 \times 10^{-5}$ für die Fumarsäure und $1,4 \times 10^{-2}$ und $2,6 \times 10^{-7}$ für die Maleinsäure), so reiht sich die *Fumarsäure* hinsichtlich der beobachteten Zusammenhänge an die gesätt. Dicarbonsäuren mit gerader, nicht verzweigter C-Kette (Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure): Säurestärke und Verseifungsgeschwindigkeit der Ester gehen sympat, große Werte des Verhältnisses der Stufen dissoziation entsprechen hohen Werten des Verhältnisses der Konstanten der stufenweisen alkal.

Verseifung. (Vgl. SKRABAL und SINGER, Monatshefte f. Chemie 40. 363. 41. 339; C. 1920. I. 413. 1921. I. 488). Die *Maleinsäure* fällt aus der Reihe heraus. Dem kleinen Wert nach der zweiten Säurestufe entspricht zwar eine geringe Geschwindigkeit nach der zweiten Verseifungsstufe, aber die langsame Verseifung des ersten Alkyls steht in keinem Verhältnis zur Stärke der Maleinsäure noch der ersten Dissoziationskonstanten. Gegen alle Erwartung verseift das erste Methyl des Maleinesters langsamer als das des Fumaresters. Das Konstantenverhältnis der Stufenverseifung des Maleinesters, das sehr viel größer erwartet werden durfte als das beim Oxalester beobachtete, ist selbst kleiner als das des Malonesters. (Monatshefte f. Chemie 42. 245—49. 22/12. [16/6.] 1921. Graz, Univ.) WEGE.

C. Ravenna, *Über die Konstitution der Dipeptide der Asparaginsäure*. Vf. konnte die früher (vgl. RAVENNA und BOSINELLI, Gazz. chim. ital. 50. I. 288; C. 1920. III. 830) geäußerte Vermutung bestätigen, daß das von ihm aus Asparagin oder äpfelsaurem Ammonium dargestellte *Dipeptid der Asparaginsäure* isomer, aber nicht identisch mit dem Dipeptid ist, das FISCHER und KÖNIGS aus der *Diketopiperazindiessigsäure* (I.) gewonnen haben. Beide liefern beim Erhitzen zwar das



Anhydrid der Diketopiperazindiessigsäure (II.). Das α -Dipeptid von FISCHER und KÖNIGS (III.) gibt mit neutralem Pb-Acetat einen Nd., der im Überschuß des Fällungsmittels II. ist, während dieser Nd. beim β -Dipeptid von RAVENNA (IV.) wl. ist. Außerdem gibt das β -Dipeptid mit CuSO₄ bei Gg. von KOH Biuretrk., während das α -Dipeptid Blaufärbung gibt. Es wurde ferner festgestellt, daß das Anhydrid der Diketopiperazindiessigsäure mit Barytw. nur das β -Dipeptid liefert. (Gazz. chim. ital. 51. II. 281—84. Nov. [Okt.] 1921. Portici, Landwirtschaftl. Hochschule.) POSNER.

C. Ravenna und G. Bosinelli, *Über die Umwandlung des Asparagins in das Dipeptid der Asparaginsäure*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 113 bis 117. [26/7.] 1919. Bologna, Inst. f. landwirtschaftl. Chemie d. Univ. — C. 1920. III. 232.) POSNER.

C. Ravenna und G. Bosinelli, *Über die Umwandlung des äpfelsauren Ammoniums in das Dipeptid der Asparaginsäure*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 137—39. 1919. — C. 1920. III. 232.) POSNER.

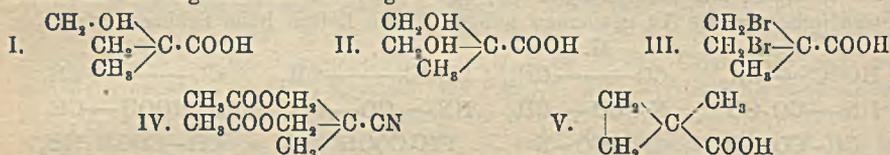
F. Sproxton, *Nichtwässerige kolloide Systeme mit besonderer Berücksichtigung der Nitrocellulose*. (Trans. Faraday Soc. 16. 76—80. Juli 1921. — C. 1921. III. 1001.) PFLÜCKE.

R. Robertson, *Nitrocellulose*. (Trans. Faraday Soc. 16. 66—71. Juli 1921. — C. 1921. III. 1001.) PFLÜCKE.

Guy Barr und L. L. Bircumshaw, *Die Viscosität einiger Celluloseacetatlösungen*. (Trans. Faraday Soc. 16. 72—75. Juli 1921. — C. 1921. III. 1002.) PFLÜCKE.

Moritz Kohn und Anissim Mendelewitsch, *Über die symmetrische Dibromtrimethylessigsäure und die 1,1-Methyltrimethylencarbonsäure (1-Methylcyclopropan-carbonsäure-1)*. Brompivalinsäure (Bromtrimethylessigsäure) wird aus Oxyypivalinsäure (I.) bei der Einw. von überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten (vgl. KOHN u. SCHMIDT, Monatshefte f. Chemie 28. 1055; C. 1907. II. 2038). Der Vers., in ähnlicher Weise aus Dioxypivalinsäure (II.), Dibrompivalinsäure (III.) darzustellen, scheitert daran, daß Dioxypivalinsäure in größeren Mengen nicht darstellbar ist (vgl. KOCH u. ZERNER, Monatshefte f. Chemie 22. 443; C. 1901. II. 525). Es gelang nun

Vff., ein Verf. zur Darst. größerer Mengen des *diacetylierten Dioxyypivalinsäurenitrils* (IV.) auszuarbeiten, aus dem sie beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure *Dibromtrimethylessigsäure* erhielten. Das Nitril wird hierbei zunächst unter Abspaltung von Essigsäure u. Bromammon verseift u. die so gebildete *Dioxyypivalinsäure*, ohne daß es erforderlich wäre, sie zu isolieren, im Reaktionsgemisch in *Dibromtrimethylessigsäure* übergeführt. Beim Kochen mit W. und Bleioxyd wird diese Säure in *Dioxyypivalinsäure* zurückverwandelt, aus der durch Behandlung mit Diazomethan ihr Methylester entsteht. Daraus ergibt sich die Konst. der *Dibromypivalinsäure*. Ein weiterer Strukturbeweis ist folgendes Verh. der *Dibromypivalinsäure*. Ihr *Methylester*, durch Veresterung mit CH_3OH und H_2SO_4 erhalten, wird durch Zinkstaub in methylalkoh. Lsg. vollständig entbromt. Es entsteht in sehr guter Ausbeute ein flüchtiger Methylester, der, weil er gesätt. ist, nur der *1,1-Methyltrimethylencarbonsäuremethylester* sein kann. Bei der Verseifung erhält man daraus *1,1-Methyltrimethylencarbonsäure* (*1-Methylcyclopropancarbonsäure-1*) (V.). Auch diese Säure hat die Eigenschaften einer gesätt. Verb.



Experimentelles. Das Verf. von KOCH und ZERNER (l. c.) zur Darst. des Dioxytrimethylacetaldehyds und des daraus gewonnenen *diacetylierten Dioxyypivalinsäurenitrils* wird zur Erzielung höherer Ausbeuten von den Vffn. in folgender Weise abgeändert. 40%ig. Formaldehydsg. wird mit feingepulvertem K_2CO_3 versetzt. In die Lsg. wird allmählich unter Kühlung Propionaldehyd eingetragen (24 Stdn. stehen lassen). Die aus 2 Schichten bestehende Fl. wird allmählich mit einer wss. $\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lsg. versetzt. Nach 24-stdg. Stehen filtriert man, dampft das Filtrat im Vakuum ein, bis kein W. mehr übergeht, versetzt den Rückstand mit A., saugt das ausgeschiedene KCl ab und dampft wieder im Vakuum ein (Wasserbad). Die letzte Operation wird zur Entfernung etwaiger Mengen KCl wiederholt. Der zähflüssige Sirup, der das Oxim darstellt, wird mit der 4–5fachen Menge eines Bzl.-Essigsäureanhydridgemisches (aus gleichen Teilen bestehend) versetzt, 2 Stdn. gekocht und das Reaktionsprod. fraktioniert. Die bei 14 mm zwischen 140–150° übergehende Hauptfraktion stellt das *diacetylierte Dioxyypivalinsäurenitril* (IV.) dar. — *Dibromtrimethylessigsäure* (III.) aus IV. mit der 10fachen Menge bei 0° gesätt. Bromwasserstoffsäure (20 Stdn. im Rohr bei 125–130°). Farblose Krystalle, $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$, aus Lg. vom F. 56–58°. Ll. in Ä. und Bzl. Charakteristisch für die Säure ist ihre ätzende Wrkg. auf die Haut. Wird durch Kochen mit Bleioxyd und W. in *Dioxyypivalinsäure* zurückverwandelt. Die Säure schm. bei 179–182°, während KOCH u. ZERNER (l. c.) als F. 163–164° angeben. Sie wurde durch den *Methylester* identifiziert. Kp.₇₅ 145°, F. 40–45°. Zerfließliche Krystalle. — *s* *Dibromtrimethylessigsäuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$, farblose, esterartig riechende Fl. vom Kp.₇₅₁ 229 bis 231°, Kp._{14–15} 109–113°. Mit wss. KOH wird der Ester nicht nur verseift, sondern es wird auch gleichzeitig das gesamte Br abgespalten. — *1,1-Methyltrimethylencarbonsäuremethylester* aus *Dibromtrimethylessigsäuremethylester* in CH_3OH mit Zinkstaub (2½ Stdn. am Rückflußkühler). Farblose, leicht bewegliche Fl. von intensivem Ester- und Camphergeruch. Kp. 119–23°. Durch Verseifung mit überschüssiger wss.-methylalkoh. 30%ig. KOH (6 Stdn. im Rohr) entsteht die *1,1-Methyltrimethylencarbonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (V.); spießige Krystalle aus h. W. vom F. 23–31°. Kp.₇₅₃ 183–185°. *Ca-Salz*, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$, aus der Säure und CaCO_3 . Nadeln. *Ag-Salz*, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$, erhalten durch Neutralisieren der Säure mit verd. NH_3 u. Fällen

mit AgNO_3 . Krystalle. — Die Krystallformen der *Dibromtrimethyllessigsäure*, der *Dioxyypivalinsäure*, des *Dioxyypivalinsäuremethylesters*, der *1,1-Methyltrimethylen-carbonsäure* und ihres Ca- und Ag-Salzes werden von Karl Hlawatsch eingehend beschrieben. (Monatshefte f. Chemie 42. 227—44. 22/12. [10/3.] 1921. Wien, Handelsakademie.)

WEGE.

G. Cusmano, *Katalytische Reduktion der Nitron*. Die früher cyclisch formulierten *N-Alkyläther der Oxime*, die jetzt als *Nitron* von der Konst. $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{N}(\text{O})\text{R}'$ oder $\text{RRC}:\text{N}(\text{O})\text{R}'$ bezeichnet werden, geben bei der Red. mit naszierendem II SCHIFFSche Basen $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{NR}'$ bzw. $\text{RRC}:\text{NR}'$ oder die durch deren weitere Red. entstehenden sekundären Amine. Bei der katalytischen Red. mit H_2 und Pt entstehen dagegen, wie Vf. jetzt gefunden hat, die disubstituierten Hydroxylamine, $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{OH})\text{R}'$ bzw. $\text{RRCH}\cdot\text{N}(\text{OH})\text{R}'$ fast quantitativ und daneben nur in geringer Menge die sekundären Amine. — *Benzylphenylhydroxylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$. Aus *Phenyl-N-phenylnitron*, Prismen aus A., Ae. oder Essigester, F. ca. 85° , färbt sich gelb, reduziert ammoniakal. AgNO_3 , gibt mit HgO wieder das Nitron. Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$. Aus *Anisyl-N-phenylnitron*. Gelbliche Nadeln aus A., F. ca. 81° . — *Diphenyl-N-phenylnitron* liefert das entsprechende Hydroxylamin vom F. 127° , das schon aus Phenyl-N phenylnitron mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt worden ist. (Gazz. chim. ital. 51. II. 306—9. Nov. [Aug.] 1921. Florenz, Ist. di Studi Imp)

POSNER.

Stefan Goldschmidt und Karl Euler, *Zweiwertiger Stickstoff: Über Diarylacylhydrazyle*. (III. Mitteilung über Aminoxydation.) (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 44; C. 1920. I. 289.) Vff. haben versucht, die früher am *Triphenylhydrazyl* gewonnenen Ergebnisse durch Unters. anderer *Tetrazane* von größerer Beständigkeit zu bestätigen. Außerdem sollte versucht werden, bei Tetrazanen durch Variation der Substituenten eine Reihe von Verbb. steigenden Dissoziationsgrades zu erhalten. Schließlich stand die Existenz des Triphenylhydrazyls in scharfem Widerspruch zum sogenannten THIELE-WERNERSchen Prinzip vom wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen. Es war daher wichtig, ob andere Hydrazyle sich diesem Widerspruch eingliedern oder ob das Triphenylhydrazyl eine Ausnahme bildet. Es wurde untersucht, wie sich die Beweglichkeit des H-Atoms in dem substituierten Hydrazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NR}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (*Triphenylhydrazin* also: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) durch Veränderung des Substituenten R ändert. *Monoacetylhydrazobenzol* ($\text{R} = \text{CO}\cdot\text{CH}_3$) gibt bei der Dehydrierung mit PbO_2 in Bzl. das *Tetraphenyl- α,α' -diacetyltetrazan* ($\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\cdot\text{CO})\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), das nur eine äußerst geringe Dissoziation in 2 Moleküle *Diphenyl- α -acetylhydrazyl* aufweist. Von den beiden Isomeren des *Monobenzoylhydrazobenzols* ($\text{R} = \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) (FREUNDLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1553; C. 1903. II. 359) liefert das eine bei der Dehydrierung unter Abspaltung des Benzoylrestes nur Azobenzol, das andere dagegen das *Tetraphenyl- α,α' -dibenzoyltetrazan* ($\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), das etwas stärker dissoziiert ist, als die analoge Diacetylverb. Die entsprechenden Verbb. wurden aus *p-Hydrazotoluol* dargestellt; sie zeigten weitergehende Radikaldissoziation als die Benzolderiv., so daß sich, nach der Größe der Dissoziationstendenz geordnet, folgende Reihenfolge ergibt: Tetraphenyldiacetyltetrazan < Tetraphenyldibenzoyltetrazan < Tetratolyldiacetyltetrazan < Tetratolyldibenzoyltetrazan. Die beiden letztgenannten Verbb. lösen sich ähnlich dem Triphenylmethyl zunächst farblos, um dann eben noch sichtbar schnell die Farbe der Radikale anzunehmen.

Versuche. *Monoacetylhydrazobenzol*. Aus Hydrazobenzol und Essigsäureanhydrid bei $40\text{--}50^\circ$. Krystalle aus Toluol. Gibt beim Schütteln mit k. Bzl., PbO_2 und etwas K_2CO_3 $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetraphenyl- α,α' -diacetyltetrazan. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_4$, schwach gelbliche prismatische Krystalle aus Chlf. + Ae., F. 126° (Bräunung, Zers.),

all. in Chlf., ll. in Bzl., wl. in A., swl. in Ae. Die farblose Lsg. in Eg. wird beim Stehen braungelb, die rötlichgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Stehen braun, beim Verd. mit W. violettrot, mit NaOH gelb. Die Lsg. in Chlf. folgt nicht dem BEERSchen Verdünnungsgesetz, die Lsg. in Toluol wird beim Erhitzen braunviolett, beim Abkühlen wieder schwach gelblich, bei Wiederholung fortschreitende Zers. Mit HCl in Bzl. zerfällt das Tetrazan in Acetanilid und p-Chlorazobenzol. — $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetraphenyl- α, α' -dibenzoyltetrazan, $C_{38}H_{30}O_2N_4$. Aus dem N-Benzoylhydrazobenzol vom F. 138° analog. Krystalle aus Bzl. + Ac., F. 114° (Bräunung, Zers.), ll. in Chlf. und Toluol, zwl. in Bzl. und A., braunrot l. in konz. H_2SO_4 , die Bzl.-Lsg. wird mit HCl in Ae. rot. Die sehr schwach grüne Lsg. in Chlf. wird beim Erhitzen tiefgrün, beim Abkühlen wieder hell; BEERSches Gesetz ungültig. Liefert mit Triphenylmethyl in Bzl. Verb. $C_{38}H_{30}ON_2$, prismatische Tafeln aus A., F. 165–166° (Bräunung, Zers.), ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ac. — Verb. $C_{19}H_{15}O_2N_5$. Aus vorstehendem Tetrazan und reinem NO im Bzl. Prismatische Blättchen aus A., F. 104°, ll. in Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ae. Das N-Benzoylhydrazobenzol vom F. 126° gibt bei der Dehydrierung mit PbO_2 Azobenzol. — N-Acetylhydrazo-p-toluol, $C_{16}H_{13}ON_2$. Aus Hydrazotoluol und Essigsäureanhydrid bei 40–50°. Prismatische Täfelchen, F. 120°, ll. in Chlf., Bzl., zll. in A., wl. in Ae. Gibt mit PbO_2 in Bzl. α, α' -Diacethyl- $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -tetra-p-tolyltetrazan, $C_{62}H_{54}O_2N_4$, prismatische Krystalle aus Bzl. + Ae. + PAe., F. 109° (Bräunung, Zers.), ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ae., swl. in A. Goldgelb l. in Eg., rotbraun in konz. H_2SO_4 , die Lsg. in Bzl. färbt sich mit HCl in Ae. rotgelb. Die farblose Lsg. in Chlf. wird sehr schnell braunviolett; beim Erhitzen Vertiefung, beim Abkühlen Aufhellung der Farbe; Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes. Gibt mit Triphenylmethyl in Bzl. Verb. $C_{25}H_{32}ON_2$, Krystalle aus Bzl. + Ae., F. 156–157° (Bräunung, Zers.), ll. in Bzl., -Chlf., zwl. in Ae. — Benzoyl-p-hydrazotoluol, $C_{21}H_{20}ON_2$. F. 130°. Die Form vom F. 189° (vgl. BIEHRINGER und BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 140; C. 1903. I. 507) wurde nur einmal erhalten. Liefert mit PbO_2 in Bzl. α, α' -Dibenzoyl- $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -tetra-p-tolyltetrazan, $C_{42}H_{38}O_2N_4$, Nadelsterne aus Bzl. + Ae., F. 115° (Bräunung, Zers.), die Lsg. in Bzl. wird beim Erwärmen tiefer, beim Abkühlen wieder heller grün; Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes. Die Lsg. in Chlf. zers. sich sehr schnell. Gibt mit Triphenylmethyl Verb. $C_{40}H_{34}ON_2$, prismatische Krystalle aus Bzl. + Ae. + PAe., F. 146–147° (Bräunung, Zers.), l. in Bzl., ll. in Chlf., wl. in Ae. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 616–28. 11/3. [18/1.] Würzburg, Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Stefan Goldschmidt und Konrad Renn, *Zweiwertiger Stickstoff: Über das α, α' -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazyl*. (IV. Mitteilung über Aminoxydation.) (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 616; vorst. Ref.) Um zu Homologen des Triphenylhydrazyls von größerer Beständigkeit zu gelangen, haben Vff. nach verschiedenen Methoden vergeblich versucht, Hydrazine darzustellen, die am β -N in p-Stellung substituiert sind: $(C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot R$. Nur mit Trinitrochlorbenzol konnte durch Kombination mit Diphenylhydrazin α, α' -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazin (I.) erhalten werden. Dasselbe läßt sich außerordentlich leicht dehydrieren,



und es entsteht das völlig monomolekulare Hydrazyl (II.), das sich durch große Beständigkeit auszeichnet. Die Lsgg. zeigen auch beim Kühlen mit $\ddot{A}\text{-CO}_2$ keine Farbaufhellung. Es liefert mit $SnCl_2$ in \ddot{A} . Diphenylamin und Tetraminobenzol und oxydiert Hydrochinon zu Chinon, indem es selbst wieder zum Hydrazin wird.

Der Farbenumschlag ist so scharf, daß man das Hydrazyl auf diese Weise titrieren kann. Mit Br entsteht nicht das zu erwartende N-Bromid, sondern das Br wandert in den einen Phenylrest, wahrscheinlich in p-Stellung. Mit NO vereinigt sich das neue Radikal nicht mehr. Auf Tetraphenylhydrazin in sd Toluol (Diphenylstickstoff) wirkt das neue Radikal dehydrierend unter B. von *Diphenyldihydrophenazin*. Mit Triphenylmethyl entsteht nicht das zu erwartende N-Kombinationsprod., sondern der Triphenylmethylrest scheint, wie vorher das Br, in den einen Phenylrest gewandert zu sein; nebenher muß noch eine Dehydrierung des Triphenylmethyls stattfinden. Mit NO₂ reagiert das neue Radikal; es entsteht aber kein Additionsprod., sondern offenbar durch sekundäre Rk. ein *Oxyhydrasin*, (C₆H₅)₂N·N(OH)·C₆H₅(NO₂). Letzteres gibt bei der Oxydation anscheinend ein Deriv. des Diphenylstickoxyds mit vierwertigem Stickstoff: (C₆H₅)₂N·N(:O)C₆H₅(NO₂). Gegen O₂ ist das Hydrazyl unempfindlich; am Licht entfärbt es sich aber allmählich unter Rückbildung von Diphenyltrinitrophenylhydrazin.

Die Reihenfolge der bis jetzt bekannten *Tetrazane*, geordnet nach ihrer Dissoziationsstärke, ist: α, α' -Diacetyltetraphenyltetrazan < α, α' -Dibenzoyltetraphenyltetrazan < α, α' -Diacetyltetra-p-tolyltetrazan < α, α' -Dibenzoyltetra-p-tolyltetrazan < Hexaphenyltetrazan < α, α' -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazyl. Vff. führen an, daß dies im Gegensatz zu dem THIELE-WERNERSchen Prinzip steht, daß man also von einer bekannten Affinitätsbeanspruchung von Radikalen, in Gebiete der Hydrazyle jedenfalls, nicht sprechen kann.

Versuche. *Benzochinondiphenylhydrason*, C₁₈H₁₄ON₂ = (C₆H₅)₂N·N·C₆H₄:O. Aus a. Diphenylhydrazin und Chinon im Essigester + Eg. unter starker Kühlung. Blaurot glänzende Platten aus A. oder Bzl., F. 136°, wl. in Ä. gibt mit SnCl₂ und HCl Diphenylamin und p-Aminophenol, mit NH₃ und H₂S in A. eine *Leukoverb.* (weiße, ziemlich beständige Nadeln, ll. in A. und Ä., wl. in Bzl.), die sich weder acetylieren, noch methylieren ließ. — α, α' -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazin, C₁₈H₁₃O₆N₅ (I), mit a. Diphenylhydrazin u. Pikrylchlorid in Chlf. abgeschrägte Prismen aus Eg. oder Essigester, F. 172—173° (Zers., vorher Schwärzung und Sintern), wl. in A., Ä., zll. im Bzl., ll. in Chlf. Färbt sich in sd. Benzoessäureester blaurot (Radikalbildung), konz. H₂SO₄ löst grünlich, dann blaugrün, Alkali färbt die alkoh. Lsg. braunschwarz. Gibt mit PbO₂ u. etwas Na₂SO₄ in Chlf. schnell α, α' -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazyl, C₁₈H₁₃O₆N₅ (II), violett-schwarze Prismen aus Chlf. + Ä., wl. in Bzl., swl. in A. und Ä.; HCl in Ä. entfärbt die Lsgg. schnell; gibt mit Br in Chlf. eine *Verb.* C₁₈H₁₃O₆N₅Br = (C₆H₅)₂(BrC₆H₄)N·NH·C₆H₅(NO₂)₃ (?), Nadeln aus Chlf., F. 179—180° (Zers.) nach vorherigem Sintern und Dunkelfärbung, swl. in A. und Ä., wl. in Bzl., ll. in Aceton und h. Eg. Läßt sich mit PbO₂ dehydrieren. Liefert mit SnCl₂ u. HCl in Ä. Tetraminobenzol und eine *Verb.* C₁₂H₁₀NBr (*p*-Bromdiphenylamin?), Nadeln aus verd. CH₃OH, F. 61°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., NaNO₂ u. H₂SO₄ gibt Blaufärbung — *Verb.* C₁₈H₁₃O₇N₅ (α, α' -Diphenyl- β -trinitrophenyl- β -oxyhydrasin = (C₆H₅)₂N·N(OH)C₆H₅(NO₂)₃ (?). Aus vorstehendem Hydrazyl in Bzl. mit NO₂. Rote, blauschimmernde Spieße aus Essigester + A., F. 156—157° (Zers.) nach vorherigem Sintern und Dunkelfärbung, Eg.-haltige Krystalle aus Eg., zwl. in Chlf., wl. in Bzl., A. und Ä., sl. in Essigester und Aceton, konz. H₂SO₄ färbt gelb, dann olivgrün und schließlich braunrot; Alkali färbt die alkoh. Lsg. braunrot, entwickelt beim Erhitzen nitrose Gase. Gibt mit PbO₂ in Chlf. *Verb.* C₁₈H₁₃O₇N₆ [= (C₆H₅)₂N·N(:O)C₆H₅(NO₂)₃ (?), metallglänzende schwarzgrüne Prismen aus Essigester, F. 198° (Zers.), ll. in Chlf., zll. in Bzl., wl. in Ä., swl. in A. Die Lsgg. sind kirschrot, in Ä. schmutzigröt. — *Verb.* C₂₇H₂₁O₆N₆ = (C₆H₅)₃C·C₆H₄·N(C₆H₅)·NH·C₆H₅(NO₂)₃ (?) Aus vorstehendem Hydrazyl und Triphenylmethyl in Bzl. Rotbraune mkr. Prismen aus Essigester + A. + Ä., F. 182—183° (Zers.) nach vor-

berigem Sintern und Dunkelfärbung, unl. in A., wl. in Ä., zll. in Bzl. und Chlf. PbO_2 färbt die Lsgg. violettblau, konz. H_2SO_4 löst gelb, dann olivgrün, schließlich blaugrün, Alkali färbt die alkoh. Lsg. braunschwarz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 628—43. 11/3. [18/1.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Stefan Goldschmidt und Konrad Renn, *Über die Einwirkung von Tetranitromethan auf Triphenylhydrazin. (V. Mitteilung über Aminooxydation.)* (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 623; vorst. Ref.) Bei den Verss., Triarylhydrazine in Form von Additionsprodd. zu isolieren, wurde aus Triphenylhydrazin und Tetranitromethan in Ä eine schön krystallisierende Verb. erhalten, die aber kein

Additionsprod. ist, sondern offenbar nebenstehende
 $(C_6H_5)_3N \cdot N : \langle \text{Benzolring} \rangle : C(NO_2)_4$ Konst. besitzt: Verb. $C_{19}H_{14}O_4N_4$. Blaugrüne, schillernde Blättchen aus Chlf. + Ä., bei 107°

plötzliche Zers., ll. in Chlf., swl. in A. Die Lsg. in Ä, ist violettblau, in anderen Lösungsmitteln kornblumenblau, mit HCl in Ä. Gelbfärbung, macht aus angesäuerter KJ-Lsg. 2 Atome J frei. Liefert in Ä. mit Zn-Staub und Eg. eine Leukoverb. $C_{19}H_{16}O_4N_4$, farblose Krystalle aus Ä. + PAe., färbt sich schnell oberflächlich grün, bei 75° Dunkelfärbung, bei 85° Zers., ll. in Ä, zwl. in A. Geht an der Luft wieder in vorstehende chinoide Verb. über. Diese gibt mit $SuCl_2$ u. HCl in Ä. neben Diphenylamin eine Verb. $C_{19}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : NOH$ (?), gelbe Krystalle aus Bzl, F. 175°, l. in verd. HCl, die Lsg. wird beim Erwärmen violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 644—47. 11/3. [18/1.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hans Schmidt, *Abweichendes Verhalten des Lithiumhydroxyds gegenüber Natrium- und Kaliumhydroxyd bei der Hydratisierung der polymeren Arylstibinsäuren. (Über aromatische Antimonverbindungen. V.)* (I.—IV. vgl. LIEBIGS Ann. 421. 174; C. 1921. I. 134.) Während zur Lsg. der trimolekularen Phenylstibinsäure, $[3(C_6H_5)_2SbO_2H_2O] + nH_2O$, ca. 1 Mol. NaOH genügt und auch Phenolphthalein dann zunächst den Neutralpunkt anzeigt, wird beim Stehen der klaren Lsg. mehr (nicht ganz 3 Mol.) NaOH für die Aufspaltung der trimolekularen zur monomolekularen Stibinsäure verbraucht. Während sich NaOH und KOH in ihrer hydratisierenden Wrkg. auf Phenylstibinsäure gleich verhalten, wird bedeutend weniger LiOH verbraucht. Nach dem Verbrauch kann angenommen werden, daß LiOH die trimolekulare Phenylstibinsäure nur zur dimolekularen, diese aber nicht weiter zur monomolekularen Phenylstibinsäure aufzuspalten vermag. Die Prüfung der substituierten Phenylstibinsäuren ergab, daß die basische NH_2 -Gruppe am Verh. der Phenylstibinsäure gegen LiOH nichts ändert, während durch Eintritt der sauren Substituenten Cl und NO_2 in den Kern die Phenylstibinsäure auch für LiOH zur monomolekularen Form aufspaltbar wird. Im gleichen Sinne, aber nur verzögernd (NH_2) oder beschleunigend ($Cl \cdot NO_2$) wirken die Substituenten auch gegenüber NaOH. Es erscheint fraglich, ob das abweichende Verh. von LiOH in der Basizität begründet ist, oder ob nicht vielmehr spezifische (katalytische) Eigenschaften von KOH und NaOH maßgebend sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 697—701. 11/3. [2/2.] VON HEYDEN, A.-G.) POSNER.

L. L. Carrick, *Löslichkeiten und Erstarrungskurven der Mononitrophenole.* Nach einer historisch-theoretischen Einleitung über die thermodynamische Theorie der Löslichkeit schildert Vf. Verss. über die Löslichkeit der 3 Mononitrophenole in einer Reihe von organischen Lösungsm., sowie seine Unterss. über das eutektische Verh. von Mischungen der 3 Mononitrophenole. Als Lösungsm. wurden Aceton, Bzn., A. und Ä. verwendet, deren Reinigung und Trocknung mit ganz besonderer Sorgfalt durchgeführt wurde (mehrfaches, fraktioniertes Dest. über wasserfreiem $CuSO_4$ usw.). Die 3 Nitrophenole waren vollkommen rein, was durch F. u. Analyse bestimmt wurde. Die Methode der Löslichkeitsbest. war folgende: In eine verschließ-

bare Flasche wird von der zu lösenden Substanz soviel hineingebracht, daß ca. $\frac{2}{3}$ des Flascheninhaltes an Lösungsm. erforderlich sind, um eine gesätt. Lsg. zu erzeugen. Diese Flasche wird gewogen, in einen Thermostaten gestellt und auf die gewünschte Temp. gebracht; dann wird langsam solange unter Umschütteln Lösungsm. hinzugefügt, bis die letzten Krystalle verschwunden sind; hierauf wird abgekühlt u. durch ganz langsames Wiedererwärmen die vollständige Lsg. wieder hergestellt. Die Temp., bei der das letzte Krystall verschwindet, wird notiert; die Menge des hinzugefügten Lösungsm. wird gewogen. Dann wird ein wenig mehr Lösungsm. hinzugegeben u. die nächste Sättigungstemp. bestimmt. Alle Werte beziehen sich auf Atmosphärendruck. Diese Methode versagt, wenn bei der Meßtemp. der Dampfdruck des Lösungsm. schon sehr hoch ist und wenn sich die Gleichgewichte nicht schnell genug einstellen. Die Resultate sind für Aceton, Bzn., A. u. Ä. in Tabellen angegeben; aus ihnen sieht man, daß man aus einer Mischung der 3 Mononitrophenole das Orthonitrophenol bei 40° mit Bzn. ziemlich vollständig extrahieren kann. Ferner zeigt sich, daß sich zum Reinkrystallisieren des Orthonitrophenols sehr gut A. eignet; zur Trennung der para- von der meta-Verb. eignet sich keines der untersuchten Lösungsm.

CARNELLEY u. THOMSON (Journ. Chem. Soc. London 53. 782—805 [1883]) haben für die Löslichkeit organischer Substanzen 3 Regeln aufgestellt: 1. für isomere Verb. ist der Gang der Löslichkeit derselbe wie der des F.; 2. dieser Gang ist vom Lösungsm. unabhängig; 3. das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Isomeren in verschiedenen Lösungsm. ist konstant. Vergleich dieser Regeln mit den Verss. ergibt: Regel 1 gilt nur für Bzn., für die andern Lösungsm. nicht. Regel 2 gilt nicht, ebenso Regel 3. Versucht man die Versuchsergebnisse durch eine der theoretischen Formeln darzustellen, so erweist sich die Gleichung:

$$\log N = - \frac{L(T_m - T)}{4,58 T \cdot T_m} \quad (I)$$

(N = Löslichkeit in Bruchteilen eines Mols, L = molekulare Schmelzwärme, T_m = F., T = Versuchstemp.) als am besten geeignet. Orthonitrophenol zeigt hierbei die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Vers. — Hierauf untersuchte Vf. die Erstarrungskurven der binären Gemische der 3 Nitrophenole. Die Gemische wurden über den F. erwärmt u. dann langsam abgekühlt; der F. drückte sich als längere Zeit konstanter Temp.-Zustand in den meisten Fällen sehr deutlich aus. Die Ergebnisse der Messungen sind in Kurven dargestellt, welche sich durch die Gleichung:

$$Mx = - \frac{L(T_0 - T)}{R T_0 T} \quad (II)$$

wiedergeben lassen. (x = Menge der A-Komponente in Bruchteilen eines Mols, L = Schmelzwärme der reinen B-Komponente, T_0 = F. der reinen B-Komponente, T = beobachteter F. des Gemisches). Diese Formel wurde auf den F. von Gemischen angewendet, die aus o-Nitrophenol durch Zusatz von p- bzw. m-Nitrophenol entstanden, und bewährte sich hierbei gut. Für L des o-Nitrophenols wurde 3725 cal eingesetzt. Für die Berechnung eines Gemisches von p- und m-Nitrophenol fehlte zunächst die Schmelzwärme einer der beiden Komponenten; sie wurde aus den Ergebnissen, welche durch Mischung mit Orthonitrophenol erhalten worden waren, berechnet und ergab sich zu: $L_{para} = 3950$ cal pro mol. Mit diesem Wert ließen sich auch die Schmelzkurven des Gemenges p- und m-Nitrophenol gut wiedergeben. Schmelzwärme für m-Nitrophenol = 4210 cal pro Mol.

Dann wurden die binären Systeme untersucht, welche durch Zusammenbringen eines eutektischen Gemisches von o- und p-Nitrophenol mit m-Nitrophenol, bzw. von o- und m-Nitrophenol mit p-Nitrophenol, bzw. von m- und p-Nitrophenol mit Orthonitrophenol zustande kommen. Auch hier erwies sich die Gleichung (II) hin-

reichend zur Darst. der Versuchsergebnisse, wenn man für die Schmelzwärme des eutektischen Gemisches Werte einsetzt, welche sich aus den Schmelzwärmen der das Eutektikum bildenden Komponenten und aus dem Prozentgehalt dieser Komponenten berechnen lassen. Auf diese Weise erhält man für das eutektische Gemenge von 0,7 Teilen Orthonitrophenol + 0,3 Teilen m-Nitrophenol eine Schmelzwärme von 3870 cal pro Mol. Setzt man diesen Wert in Gleichung (II) ein, so erhält man auch hier sehr gute Übereinstimmung mit den Versuchswerten. In ähnlicher Weise erhält man für das aus m- und p-Nitrophenol gebildete Eutektikum die Schmelzwärme von 4090 cal, für o- und p-Nitrophenol 3790 cal. (Journ. Physical Chem. 25. 628—59. November 1921. Bloomington, Indiana Univ.) MARK.

C. Apostolo, *Über die Nitrierung des 5-Jod-2-nitrophenols*. Mit Rücksicht auf die von REVERDIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2597; C. 97. I. 37) in ähnlichen Fällen beobachtete Wanderung von J-Atomen bei der Nitrierung hat Vf. die noch nicht bekannten Deriv. des m-Jodphenols in Unters. genommen. *Jod-3,4-dinitrobenzol*, $C_6H_3O_4N_2J = C_6H_3J(NO_2)_2$ ^{8,4}. Aus m-Jodnitrobenzol mit $HNO_3 + H_2SO_4$. Krystalle aus A. — *5-Jod-2-nitrophenol*, $C_6H_4O_2NJ = C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)_2(J)$ ⁹. Aus vorstehender Verb. mit alkob. KOH. Krystalle aus A., F. 86—87°, l. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in W. Liefert mit rauchender HNO_3 unter Vermeidung von Erwärmung wahrscheinlich *5-Jod-2,6-dinitrophenol*, $C_6H_3O_2N_2J = C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)_2(J)$ ⁹. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 111—112°, l. in Ä. u. Chlf., unl. in W. Wird durch rauchende $HNO_3 + H_2SO_4$ nicht weiter nitriert. (Gazz. chim. ital. 51. II. 396—98. Dezember 1921. Turin, Chem. Inst. d. Polytechn.) POSNER.

M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen*. VIII. *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trinitro-p-xylol und auf die Äther des 2,4,6-Trinitro-m-kresols*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 188—89. 1919, Sassari, Chem. Inst. d. Univ. — C. 1920. I. 325.) POSNER.

M. Giua und F. Cherchi, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen*. IX. *Über das Verhalten des Trinitroanisols*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 234—35. [16/10] 1919. Sassari, Chem. Inst. d. Univ. — C. 1920. I. 326.) Po.

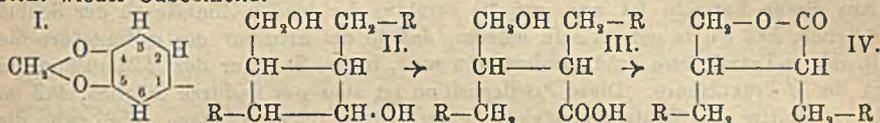
M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen*. X. *Über die Nitrierung des Thymols*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 282—84. 2/11. [16/10.] 1919. Sassari, Chem. Inst. d. Univ. — C. 1920. I. 326.) POSNER.

M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen*. XI. *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf aromatische Nitroverbindungen*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 363—65. 30/11. [16/10.] 1919. Sassari, Chem. Inst. d. Univ. — C. 1920. I. 327.) POSNER.

Efsio Mameli, *Über das Cubebin*. VI.*) *Derivate des Cubebinolids*. (V. vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 551; C. 1913. I. 619.) Nach den bisherigen Ergebnissen konnte der Übergang des Cubebins (II.) in das Cubebinolid (IV.) etwa so gedeutet werden, daß ein Tetramethylenring durch die Oxydation aufgespalten und so eine Oxyzubebinsäure (III.) als Zwischenprod. gebildet wird, wobei R immer den Piperonylrest I bedeutet. Vorliegende Arbeit bestätigt diese vorläufige Annahme. Sie zeigt, daß das Cubebinolid so ziemlich in allen Fällen bei der Einw. von Oxydationsmitteln auf das Cubebin und auch bei dessen Belichtung in wss. alkoh. Lsg. entsteht. Die meisten Oxydationsmittel wirken auf das Cubebinolid oder das N-Salz der Oxyzubebinsäure nicht weiter oxydierend ein; auch HNO_3 und Br wirken nur nitrierend, bezw. bromierend; durch $KMnO_4$ wird dagegen der mittlere Komplex unter B. von Piperonylsäure vollständig zerstört. Es zeigte sich, daß das Dinitrocubebin $C_{20}H_{18}O_6(NO_2)_2$ von PEINEMANN (Arch. der Pharm. 234. 261; C. 96. II. 128) in Wirklichkeit Dinitrocubebinolid, $C_{20}H_{14}O_6(NO_2)_2$, ist. Die NO_2 Gruppe tritt

*) Im Original steht irrtümlich: IV.

in beide Benzolkerne in Stellung 2 ein (vgl. I.). Die bisher bekannten Bromierungsprodd. des Cubebins leiten sich offenbar von einem tiefergehend veränderten Molekül ab. Vf. erhielt unter besonderen Bedingungen *Dibromcubebinolid* vom F. 137° und daneben eine andere, nicht lactonartige *Dibromverb.* vom F. 177—178°, die noch näher untersucht werden muß. Es gelang nicht, aus dem *Amid der Oxycubebinsäure* mit Br und KOH das entsprechende Amin zu erhalten, vielmehr entsteht wieder Cubebinolid.



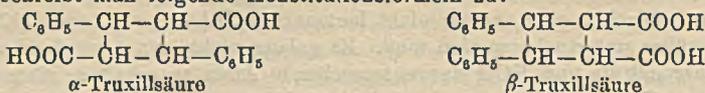
Versuche. *Cubebinolid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Am besten aus Cubebin und NaBrO in stark alkal. Lsg. Monokline Tafeln aus A. oder Bzl., F. 63—64°. Bei der Oxydation mit H_2O_2 in Eg. lieferte Cubebin außer Cubebinolid eine noch nicht näher untersuchte *Verb.* $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_7$ vom F. 98—99°. Cubebinolid wird von konz. H_2SO_4 dunkelrotviolett gefärbt u. grünlich bis grünlichrot gel. — *Dinitrocubebinolid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_6(\text{NO}_2)_2$. Beim Kochen von Cubebinolid mit HNO_3 (D. 1,27), gelbe Nadeln aus Bzl. oder Bzl. + A., F. 183—184°, wl. in W. und A, zwl. in Bzl., ll. in Eg., dunkelrot in h. Alkali, orangerot in konz. H_2SO_4 . Gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg. *Nitropiperonylsäure* vom F. 172°. — *Dibromcubebinolid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2$. Aus Cubebin und 8 Atomen Br in k. Eg. bei Ggw. von CaCO_3 . Prismen aus Bzl. + A., F. 137°, unl. in W., ll. in Bzl., wl. in A. und Ä, l. in h. Alkali. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelbrot, dann braunviolett und schließlich schmutzig grün. Ließ sich weder oxydieren noch reduzieren. Entsteht auch aus Cubebinolid in k. A. mit 6 Atomen Br. — *Oxycubebinsäureamid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$. Aus Cubebinolid in absol. A. beim Sättigen mit NH_3 -Gas und Erhitzen auf 100° (2 Stdn.). Nadelsterne aus A. oder CHCl_3 ohne Erwärmen, F. 129—130°, bei 165° Zers., unl. in W., Säuren und Alkali. — *Dibromoxycubebinsäureamid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Br}_2\text{N}$. Aus Dibromcubebinolid in analoger Weise. Nadeln aus lauwarmem A., F. 164—167°, bei 170° Zers., unl. in W., wl. in Ä. Aus Bzl. krystallisiert eine *Verb.* $6\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{NBr}_2 + 5\text{C}_6\text{H}_6$. Zers. sich bei 112—113°, wird wieder fest und schm. dann bei 162—165°. Beim Erhitzen gehen beide Amide wieder in die Lactone über. (Gazz. chim. ital. 51. II. 353 bis 374. Dez. [Aug.] 1921. Parma, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

R. Ciusa, *Über einige Salze von p-, o-, und m-chinoider Struktur*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 366—71. 30/11. 1919. Bologna, Chem. Inst. d. Univ. — C. 1920. III. 278.) POSNER.

A. W. K. de Jong, *Einwirkung von Sonnenlicht auf Zimtsäuren*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 463; C. 1922. I. 958.) Vf. hat gefunden, daß sich Allozimtsäure im Sonnenlicht in α -Truxillsäure, β -Truxillsäure und n. Zimtsäure umwandelt. Setzt man von vornherein n. Zimtsäure zu, so wird die Menge der β -Truxillsäure vermehrt, woraus geschlossen wird, daß β -Truxillsäure aus 1 Molekül n. Zimtsäure u. 1 Molekül Allozimtsäure besteht. Zur Prüfung dieses Schlusses versuchte Vf. zunächst größere Mengen β -Truxillsäure darzustellen u. fand hierbei, daß sich β -Truxillsäure sowohl aus n. Zimtsäure, als auch aus Allozimtsäure allein ohne Auftreten der anderen Modifikation bilden kann, also nicht, wie zuerst angenommen aus 1 Molekül n. Zimtsäure und 1 Molekül Allozimtsäure zusammengesetzt ist. Acidum cinnamicum puriss. D. Ap. V. enthält ca. 1,8% β -Truxillsäure, welche auf Grund ihrer stärkeren Acidität isoliert werden kann. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 1255—59. [27/3.] 1915. Sep. v. Vf.) MARK.

A. W. K. de Jong, *Einwirkung von Sonnenlicht auf Zimtsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Umwandlung von α - und β -Zimtsäure unter Einw. des

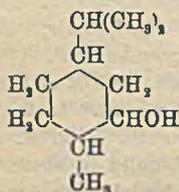
Sonnenlichtes und findet, daß α -Zimtsäure hauptsächlich in α -Truxillsäure sich umwandelt, während β -Zimtsäure vornehmlich β -Truxillsäure liefert. Diesen beiden Säuren schreibt man folgende Konstitutionsformeln zu:



Aus diesen Formeln ist nun auf die Struktur der beiden Zimtsäuren der Schluß möglich, daß sie so gebaut sein müssen, daß in der Struktur der α -Zimtsäure die B. der α -Truxillsäure prädisponiert sein muß, in der Struktur der β -Zimtsäure die B. der β -Truxillsäure. Diese Prädisposition ist aber nur dadurch möglich, daß im Krystallgitter die Zimtsäuremolekeln verschiedene Lagen besitzen, und zwar die α -Zimtsäure eine solche Lage, daß die B. der α -Truxillsäure daraus folgt. Somit unterscheiden sich die α - und β -Zimtsäure nicht innerhalb des Moleküls, sondern durch die verschiedene Lage der Moleküle zueinander. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 24. 264—67. 26/6. 1915. Sep. v. Vf.)

MARK.

Vincenzo Paolini, *Über die isomeren Carvomenthole und über die Spaltung des inaktiven Carvomenthols in die optischen Antipoden*. I. Das Carvomenthol (Konst. nebenstehend) besitzt 3 a. C-Atome und läßt daher 8 opt.



akt. Isomere voraussehen, von denen aber noch keines in homogener Form bekannt ist. Es ist dem Vf. gelungen, inaktives Carvomenthol (aus Carvenon durch Red. mit Na und A.) durch Überführung in den sauren Phthalsäureester zu zerlegen. Letzterer (aus Carvomenthol und Phthalsäureanhydrid) ist eine ll., halbf. M., die sich nicht reinigen läßt, bildet aber 2 in A. + Ä. verschieden l. Strychninsalze.

Das weniger l. Strychninsalz gibt beim Schütteln mit HCl bei Ggw. von A. einen jetzt umkrystallisierbaren sauren Phthalsäure-l-carvomentholester, $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$, F. 125°, $[\alpha]_D = -3,80^\circ$. Dieser Ester liefert bei der Verseifung ein l-Carvomenthol, Fl., $[\alpha]_D = -1,82^\circ$. Aus den Mutterlaugen des vorstehenden Strychninsalzes wird ein Ag-Salz gefällt, das sich aus A. umkrystallisieren läßt. Es liefert nach der Reinigung einen krystallinischen sauren Phthalsäure-d-Carvomentholester, F. 109°, $[\alpha]_D = +4,74^\circ$. Aus diesem entsteht bei der Verseifung mit alkoh. KOH ein d-Carvomenthol, $[\alpha]_D = +1,83^\circ$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 82—85. [6/9.] 1919. Rom, Pharm. Inst. d. Univ.)

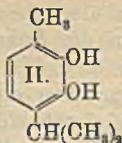
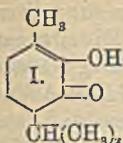
POSNER.

Vincenzo Paolini, *Über die isomeren Carvomenthole und über die Spaltung des inaktiven Carvomenthols in die optischen Antipoden*. II. (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 82; vorst. Ref.). Strychninsalz des sauren Phthalsäure-l-carvomentholesters, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln aus verd. A., F. 155—156°, $[\alpha]_D = -14,76^\circ$ (5,9604 g in 100 ccm absol. A.). — Saurer Phthalsäure-l-carvomentholester, Krystalle aus PAe., F. 125°, $[\alpha]_D = -3,80^\circ$ (6,5944 g in 100 ccm absol. A.). — l-Carvomenthol, Kp. 218° (korr.), D.¹⁵ 0,9082, $n_D^{15} = 1,461$, $[\alpha]_D = -1,82^\circ$. — Saurer Phthalsäure-d-carvomentholester, Nadeln aus PAe., F. 109°, $[\alpha]_D = +4,62^\circ$ (3,4002 g in 25 ccm absol. A.). — d-Carvomenthol, Kp. 218° (korr.), D.¹⁵ 0,9074, $n_D^{15} = 1,463$, $[\alpha]_D = +1,83^\circ$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 134—37. [6/9.] 1919. Rom, Pharm. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Guido Cusmano, *Umwandlung von Cyclohexanonon in Brenzcatechine*. Der Buccocampher (I.) u. analoge Ketone reagieren sowohl als Oxyketone als auch als Hexamethyldiketone, können aber andererseits auch als Dihydrobrenzcatechine aufgefaßt werden. In der Tat ist es dem Vf. gelungen, den Buccocampher, und somit auch sowohl Menthon als auch Tetrahydrocarvon (vgl. CUSMANO u. POCCIANTI,

Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 347; C. 1914. II. 481), in *Methylisopropylbrenzcatechin* (II.) überzuführen. Wahrscheinlich können auf diese Weise die meisten Hexamethylenmonoketone, die bisher nur in Monophenole übergeführt

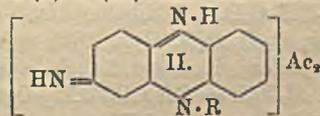
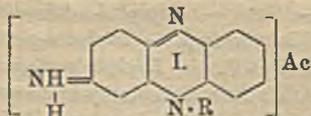


worden sind, auch in o-Diphenole verwandelt werden. Der früher beschriebene *Monobrombucco-campher* gibt beim Erhitzen über den F. oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und N-Acetat und Erhitzen des entstehenden Diacetylprod. mit W. auf 150° *Methylisopropylbrenzcatechin*, $C_{10}H_{14}O_2$ (II.), Prismen aus P.Ae., F. 48°, wl. in k. W., sl. in den meisten organischen Lösungsm.; $FeCl_3$ färbt die alkob. Lsg. grün, die wss. Lsg. färbt sich, namentlich bei Ggw. von Basen, violett unter B. eines *Oxythymochinons* vom F. ca. 165°. — Das Methylisopropylbrenzcatechin gibt mit Phenylisocyanat ein *Phenylurethan*, $C_{14}H_{24}O_4N_2$, Krystalle vom F. 170°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 30—33. [21/6.] 1919. Florenz, Ist. di Studi sup.) POSNER.

Philippe Landrien, *Über einige saure und polysaure Salze*. Zusammenfassende Darst. der Unterss. des Vfs. über Camphorate, Oxalate und Benzoate (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1066; C. 1921. I. 445 und frühere Arbeiten). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 933—60. 20/11. 1921.) OHLE.

B. Oddo und R. Binaghi, *Einwirkung von Polyhalogenverbindungen des Methans und Äthans auf Magnesiumverbindungen*. Vff. haben versucht, durch Einw. von Magnesylypyrrol (sie bezeichnen als *Magnesylyverb.* Verb. mit der Gruppe MgX , in der X irgend ein Halogen bedeutet) auf Trihalogenmethane *Tripyrrolmethan* darzustellen, doch konnte weder diese Verb., noch Pyridinderivv. erhalten werden. Der Verlauf solcher Rkk. scheint in weitem Maße von der Art des Halogens in beiden Komponenten abhängig zu sein. So entsteht aus *Jodoform* und Phenylmagnesiumbromid kein Triphenylmethan (vgl. REYCHLER, Bull. Soc. Chim. Paris 35. 737; C. 1906. II. 1262), sondern als Hauptprod. *Tetraphenyläthan*. Viel komplizierter verläuft die Rk. zwischen *Jodoform* und Äthylmagnesiumbromid; es wurden nachgewiesen: Acetylen, Äthan, Methan, Äthylbromid und -jodid, sowie Methyljodid u. Methylenjodid. — *Tetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$. Tafelb., F. 209°, zwl. in sd. A., l. in Ä., zll. in Lg., gibt eine lose Verb. mit Bzl., in dem es ll. ist. — *Tetranitroderiv.*, $C_{16}H_{18}O_8N_4$. (Gazz. chim. ital. 51. II. 330—37. Nov. [Aug.] 1921. Cagliari, Pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Kehrman, *Nochmals zur Frage nach der Konstitution der chinoiden organischen Oniumsalze*. (Vgl. Helv. chim. Acta 4. 527; C. 1921. III. 650.) Veranlaßt durch die Angriffe von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2569. 2573; C. 1922. I. 266) geht Vf. kurz nochmals auf die Frage ein, auch auf die ähnlichen Ansichten von J. PICCARD u. JEAN HENRI DARDEL (Helv. chim. Acta 4. 406; C. 1921. III. 1218). Eine besondere Bindung des abdissoziierten Ions an die basischen Haftstellen des Moleküls ist entbehrlich. Die Annahme verschiedener Funktionen zweier oder mehrerer N-Atome in den chinoiden Oniumsalzen kann man z. B. auch in den beiden isomeren Salzen (I) u. (II.) zum Ausdruck bringen.



Die Notwendigkeit, chinoid Formeln beizubehalten, wird durch die mehr formale Frage der Formelschreibweise nicht berührt. Es bleibt zweckmäßig, das abdissoziierte Ion in die Nähe des zugehörigen Zentralatoms zu schreiben oder die Zentralatome durch ein besonderes Kennzeichen, etwa fetten Druck anzudeuten.

(Helv. chim. Acta 5. 69—71. 1/2. 1922. [19/12. 1921.] Lausanne, Org. Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

Richard Anschütz und Siegfried Jaeger, *Beiträge zur Kenntnis der Diglykolsäure oder Anhydroglykolsäure*. Im Anschluß an die Arbeit von SIDO (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 118; C. 1921. III. 33) wird auf die früheren Mitteilungen von ANSCHÜTZ und BIERNAUX (LIEBIGS Ann. 259. 187; 273. 64) hingewiesen. Jetzt haben Vff. durch Einw. äquimolekularer Mengen primärer aromatischer Amine auf das *Diglykolsäureanhydrid* in Chlf. neue *Diglykolarylamid-säuren* und aus diesen mit Acetylchlorid die entsprechenden *Diglykolsäurearylimide* dargestellt. Ferner wurde aus dem Anhydrid mit Hydrazin die *Diglykolhydrazidsäure* und mit CH_3OH der *saure Methylester der Diglykolsäure* gewonnen, für den Vff. den Namen *Diglykolmethylidsäure* vorschlagen. Letzterer liefert mit Thionylchlorid das „*Methylidsäurechlorid*“ und über dieses „*Methylidsäurearylamid*“, „*Methylidsäurecyanid*“ und durch dessen Verseifung *Anhydrooxyessigoxybrenztraubensäure*. Dementsprechend könnte die Diglykolsäure als *Anhydroglykolsäure* oder *Anhydrooxyessigsäure* bezeichnet werden.

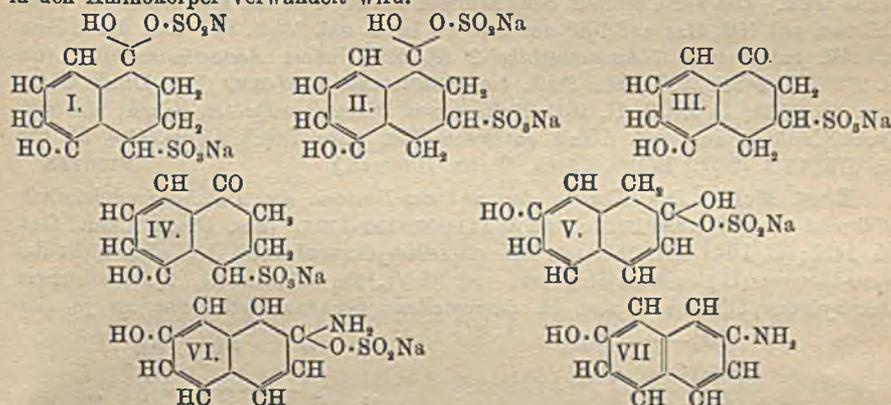
Versuche. *Diglykolanilidsäure*. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. F. 118°. — *Diglykol-o-toluididsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Nadeln aus W., F. 120°, ll. in Chlf. — *Diglykol-m-toluididsäure*, Nadeln aus W. oder Chlf. F. 131—132°. — *Diglykol-p-toluididsäure*, Blättchen aus Chlf., Nadeln aus W., F. 148°. — *Diglykol-p-xylylidsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}$. Tafeln aus W., F. 106°, ll. in Chlf. — *Diglykol-as,m-xylylidsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}$. Nadeln aus W., F. 116 bis 117°, ll. in Chlf. — *Diglykol-1,2,4,5-pseudocumididsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Nadeln aus W., F. 133—135°, ll. in Chlf. — *Diglykol-α-naphthylidsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Krystallinischer Nd. aus Chlf., Nadeln aus W., F. 165°. — *Diglykol-β-naphthylidsäure*, Nadeln aus W. oder Chlf. F. 153°. — *Diglykolsäureanil*, $\text{O}(\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot)_2\text{NC}_6\text{H}_5$, Prismen aus Chlf., F. 195° (nicht 111°, wie früher angegeben). — *Diglykolsäure-o-tolil*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{O}(\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Nadelbüschel aus A., F. 126°. — *Diglykolsäure-m-tolil*. Mkr. Nadeln aus W., F. 114°. — *Diglykolsäure-p-tolil*, Nadeln aus A., F. 180°. — *Diglykolsäure-p-xylylid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}$, sechsseitige Tafeln aus Aceton + W., F. 127°. — *Diglykolsäure-as,m-xylylid*, Nadeln aus A., F. 102°. — *Diglykolsäure-α-naphthyl*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N} = \text{O}(\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot)\text{NC}_{10}\text{H}_7$, Säulen mit Eg. + W., F. 174—176°. — *Diglykolsäure-β-naphthyl*, vierkantige Säulen aus A., F. 172,5°. — *Diglykolhydrazidsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus dem Hydrazoniumsalz mit HCl, Nadeln aus W., F. 113—114°. — *Hydrazoniumsalz*. Zerfließliche Krystalle aus Chlf. — *Ag-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$. Blättriger Nd.

Diglykolsäuredimethylester, $\text{O}(\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3)_2$. Aus dem Anhydrid mit überschüssigem CH_3OH und HCl. Kp.₁₃ 130°, F. 36°. — *Diglykolmethylidsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus dem Anhydrid mit äquivalenter Menge CH_3OH . Kp.₁₂ 173—174°, erstarrt in Kältemischung, l. in W., A. und Aceton. — *Diglykolmethylidsäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl} = \text{CH}_3\text{OCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$. Kp.₁₂ 107—108°. Kp.₁₅ 114—115°. — *Diglykolanilidsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\text{OCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Hellgelbes Öl. Kp. 175—180°. — *Diglykol-o-toluididsäuremethylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}$, Kp.₁₃ 185°, erstarrt bei Zimmertemp. — *Diglykol-p-toluididsäuremethylester*. Farblose Nadeln aus CH_3OH , F. 41°. — *Diglykolmethylidsäurecyanid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\text{OCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$. Aus dem Methylidsäurechlorid und AgCN, Kp.₁₈ 165—170°. — *Anhydrooxyessigoxybrenztraubensäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 = \text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, Kp.₁₃ 160°, F. 129—130°, l. in W., A. und Ä. — *Ag₂C₆H₄O₆*, amorpher Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 670—79. 11/3. [18/1] Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Walter Fuchs und Walter Stix, *Über die Tautomerie der Phenole*. V. *Dioxy-*

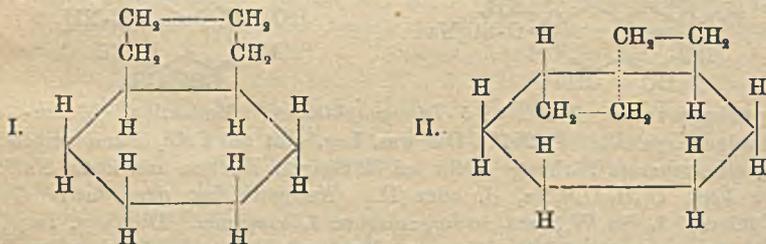
1,5- und Dioxy-2,7-naphthalin. (IV. vgl. FUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 249; C. 1921. I. 564.) 1,5-Dioxynaphthalin addiert bei sehr lange fortgesetztem Kochen 2 Mol. NaHSO_3 , von denen nur eines gegen Säuren und Alkalien resistent ist, während das andere von Alkali unter B. des Na-Salzes einer Oxyxonaphthalintetrahydridsulfonsäure (III. oder IV.) abgespalten wird. Die Sulfosäure wird durch Br in Chlf. nicht verändert, liefert mit Diazomethan eine Monomethyläthersäure u. gibt ein Hydrazon. Da sie nicht zur Sulfonylbildung neigt, ist III. wahrscheinlicher als IV. Während die freie Sulfosäure mit NH_3 -Gas nicht reagiert, scheint ihr NaHSO_3 -Additionsprod. die OH-Gruppe gegen NH_2 auszutauschen. Bei der Einw. von NaHSO_3 auf 2,7-Dioxynaphthalin entsteht das schon durch W. spaltbare, in A. l. Disulfitadditionsprod. eines ungesättigten Ketons (V.), das in Chlf. 1 Mol. Br verbraucht und mit Phenylhydrazin in komplizierter Weise reagiert. Mit NH_3 -Gas erfolgt Umsetzung zu einer Verb. VI., die durch W. unter B. von Aminonaphthol (VII.) zers. wird. Die Rk. von BUCHERER kann auf Grund der mitgeteilten Tatsachen so interpretiert werden, daß die Naphthole zunächst in ihrer tautomeren Form NaHSO_3 an das Carbonyl addieren. Durch Ersatz der freien OH-Gruppe der „Acetal“-Form entsteht dann ein N und S enthaltendes Zwischenprod., das weiter in den Aminokörper verwandelt wird.



Experimenteller Teil. *1,5-Dioxynaphthalin.* Monokline, leisten- oder säulenförmige Krystalle. F. 251°. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 einen weißen Nd., mit NH_3 eine rosarote Färbung. Gibt bei 30-tägigem Kochen mit konz. NaHSO_3 -Lsg. die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$ (I. oder II.). Ausbeute fast quantitativ. Gelbes Krystallpulver. L. in W., unl. in organischen Lösungsm. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine schwach violette Färbung, die durch H_2O , olivgrün u. weiter beim Alkalisieren braunrot wird. Beim Stehenlassen mit n. NaOH oder bei längerem Kochen mit W. entsteht das Na-Salz der 4-Oxo-8-oxy-[naphthalintetrahydrid-1,2,3,4]-sulfonsäure-2 [(Tetralinolon-5,7]-sulfonsäure-3) (III. bzw. IV.). Läßt sich auch direkt durch 10-tägiges Sulfitkochen des Dioxynaphthalins erhalten und von gleichzeitig gebildetem Diadditionsprod. durch Schlämmen mit A. trennen. Ausbeute 50% der Theorie. Krystalle aus W. Unl. in organischen Lösungsm. Die neutral reagierende wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine rotviolette Färbung, die durch NaHCO_3 zerstört wird. Versetzt man die mit ganz verd. H_2O gekochte wss. Lsg. nach dem Erkalten mit FeCl_3 , so entsteht eine olivbraune, durch Alkali verstärkte Färbung. TOLLENSsche Lsg. wird reduziert. L. in konz. H_2SO_4 mit grüner, später goldgelber Farbe. Bei stundenlangem Erwärmen mit $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wird etwas SO_2 abgespalten. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Fast farblos, krystallinischer Nd., F. 203° (Zers.). Unl. in k. W., l. in W. von 100° l. kaum 4 g; ll. in A. Gibt mit FeCl_3 schwach

grünlichgelbe, durch H_2O_2 in braun übergehende Färbung. Alkali-, Ba-, Ca- und Cu-Salz sind l. in W.; das Pb-Salz ist unl. Beim Kochen mit Benzaldehyd in wss. Lsg. erfolgt Spaltung. Mit Diazomethan entsteht ein krystallisierter Methyläther. Beim Kochen des Hydrazons mit Formaldehyd entsteht ein in W. und Ä. unl., in KOH l. Nd., der aus der alkal. Lsg. durch Säure wieder ausgefällt wird. — *Tetra-linolsulfosäuremethyläther*. Na-Salz, $C_{11}H_{11}O_6SNa$. Aus dem Na-Salz der Sulfosäure und Diazomethan. Krystalle aus W., unl. in organischen Lösungsm. $FeCl_3$ gibt keine Färbung. Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ scheint 3-Methoxyphthal-säure zu entstehen. — *2,7-Dioxy-naphthalin*. F. 186° . Gibt mit $FeCl_3$ in konz. Lsg. eine unbeständige himmelblaue Färbung. Versetzt man die farblos gewordene Lsg. mit 3%ig. H_2O_2 , so wird sie rotorange und braun. Wird die rotbraune Fl. alkal. gemacht, so schlägt die Farbe in olivgrün um. Die Verb. $C_{10}H_6O_2SNa$ (V.) entsteht bei 10 tägigem Kochen mit 2 Äquivalenten $NaHSO_3$ unter mehrmaligem Einleiten von SO_2 . Hellgelbe, sehr hygroskopische Krystalle. Die wss. Lsg. ist gegen Lackmus neutral, gegen Methylorange schwach alkal. Gibt in reinem Zustande eine intensiv violette Farbenrk. mit $FeCl_3$, die durch $NaHCO_3$ zerstört wird. Mit H_2O_2 und $FeCl_3$ entsteht eine braungüne Färbung, die durch $NaHCO_3$ rotbraun wird. Die Verb. zerfällt beim Erhitzen teilweise in die Komponenten. Beim Erhitzen mit NH_3 -Gas auf 100° entsteht die in Ä. unl. Verb. VI. Das durch Zers. mit W. entstehende *7-Aminonaphthol-2* (F. 208°) liefert *Acetaminonaphthol* vom F. 232° . Das bei 220° schm. Prod. von KEHRMANN u. WOLFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1538; C. 1900. II. 101) dürfte etwas Diacetat enthalten haben, das sich durch Umlösen aus verd. Alkali entfernen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 658 bis 670. 11/3. [20/1.] Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) RICHTER.

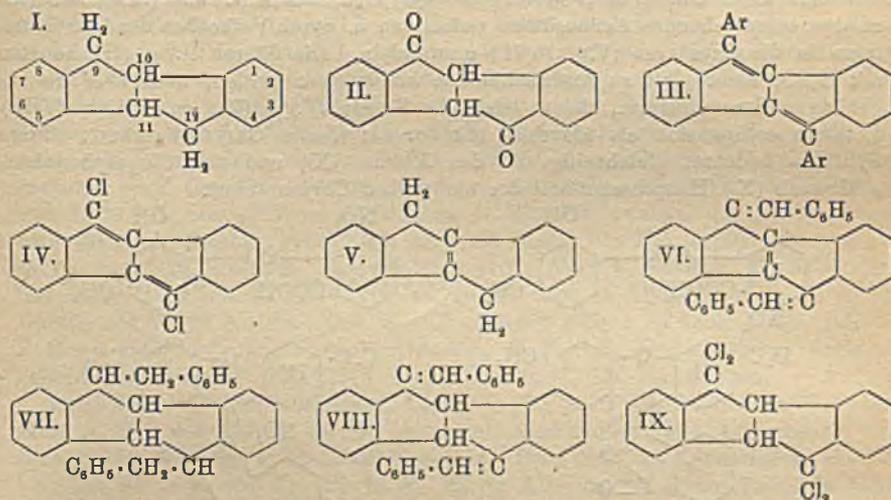
Ernst Mohr, *Zur Theorie der cis-trans-Isomerie des Dekahydronaphthalins*. Während nach WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1420; C. 1921. III. 786) nur das *cis-Dekahydronaphthalin* (I.), aber nicht das *trans-Isomere* (II.) existenzfähig ist, vertritt Vf. die Möglichkeit, 2 stereoisomere Dekahydronaphthaline I. und II. darzustellen; denkbar sind mehr als je eine



spannungsfreie Form des *cis-* und *trans-*Modells. Beide Formen I. und II. sind symmetrisch. Für *Dekahydro-β-naphthol* sind 8, für die *Perhydronaphthylmethano-benzoensäuren* sind 32 spannungsfreie, strukturidentische Modelle konstruierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 230—31. 14/1. 1922. [28/11. 1921.]) HÖHN.

K. Brand und Karl Otto Müller, *Über das 9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11 und das Diphensuccinden-10*. (IV. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.) (III. vgl. BRAND und HOFFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 815; C. 1920. III. 87). Da das *Diphensuccindandion-9,12* (II.) in alkal. Lsg. ähnlich gefärbt ist, wie die Lsgg. der kürzlich beschriebenen *9,12-Diaryldiphensuccindadiene-9,11* (III.) (I. c.), liegt in der alkal. Lsg. offenbar das Salz der Enolform vor, und die Farbigkeit beruht auf den beiden konjugierten Doppelbindungen der zwei kondensierten Fünfringe. Dann müßte auch das einfache *Diphensuccindadien-9,11* (analog III.) farbige sein. Seine Darst. ist bisher noch nicht gelungen. Das aus dem Dion II. mit

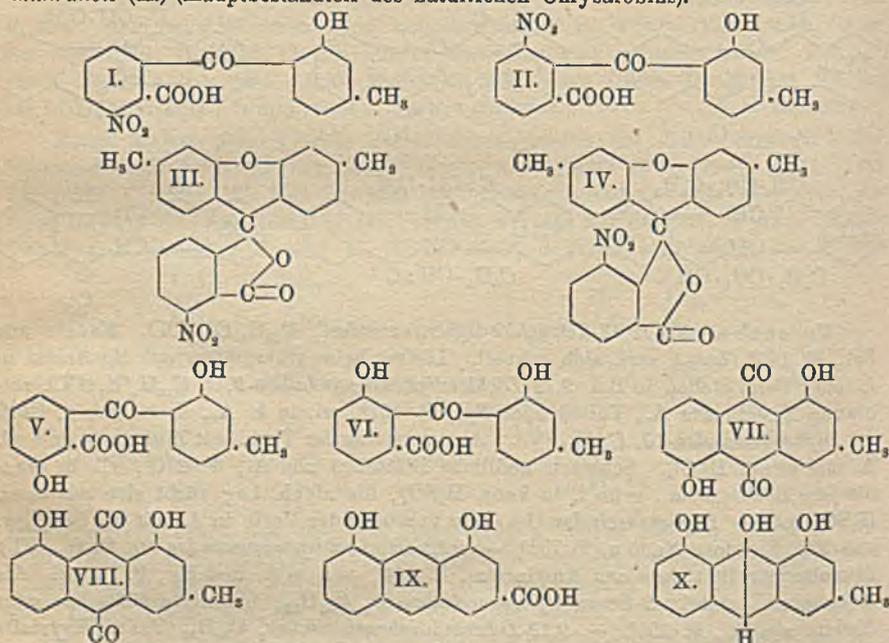
PCl_5 entstehende Tetrachlorprod. IX. gibt leicht unter HCl -Abspaltung *9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11* (IV.), das ebenfalls braunrot ist. Es gelingt nicht, aus dieser Verb. durch Red. das gesuchte Diphensuccindadien zu erhalten, vielmehr werden 2 weitere H aufgenommen und es entsteht das farblose *Diphensuccinden-10* (V.) u. bei weiterer H_2 -Anlagerung *Diphensuccindan* (I) (von ROSE [LIEBIG'S ANN. 247. 153] als Diphensuccinden bezeichnet). Das Diphensuccinden (V.) läßt sich, wie zu erwarten, mit 2 Molekülen Benzaldehyd bei Ggw. von Na-Alkoholat zu dem zinnoberroten Prod. VI. kondensieren, das bei katalytischer Red. zum farblosen *Dibenzaldiphensuccindan* (VIII.) reduziert wird. Die H.-Anlagerung findet also nicht wie sonst bei gehäuften Doppelbindungen an den Enden des Systems statt, weil anscheinend die dort vorhandenen Partialvalenzen bereits anderweitig in Anspruch genommen sind, vielleicht durch die benachbarten Benzolkerne.



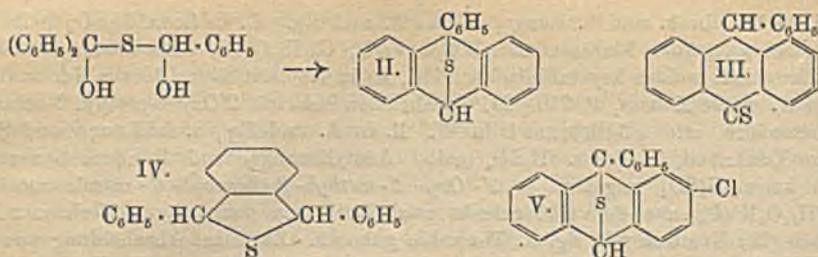
Versuche. *9,9,12,12-Tetrachlordiphensuccindan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (IX). Nadeln aus Bzl., F. 135° (Zers.), zers. sich schnell. Liefert beim Übergießen mit Na-Acetat in A. oder beim Stehen in Bzl. *9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2$ (IV.), rotbraune Nadeln aus A., Toluol oder Eg., F. 191° , wl. in k. A., ll. in Bzl. u. Chlf. — *Diphensuccinden-10*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ (V.). Aus vorstehender Verb. mit Zinkstaub und sd. A. mit wenig HgCl_2 . Schwach gelbliche Blättchen aus A., F. 210° , zll. in organischen Lösungsm., grün l. in konz. H_2SO_4 , die alkoh. Lsg. färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot. — *Diphensuccindan* (I). Aus vorstehender Verb. in A. mit H_2 bei Ggw. von Pd. Farblose Nadeln, F. 102° . — *9,12-Dibenzaldiphensuccinden-10*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (VI.). Zinnoberrote Blättchen aus Amylacetat, F. 244° , swl. in A. und Eg., ll. in Bzl. Als Nebenprod. entsteht *9-Benzaldiphensuccinden-10*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}$, braunrote Blättchen oder Nadeln aus A., F. 155° . — *9,12-Dibenzaldiphensuccindan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (VII.). Krystalle aus A., F. 141° . — *9,12-Dibenzaldiphensuccindan* (VIII.). Nadeln aus Eg. oder Amylacetat, F. 255° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 601–8. 11/3. [16/1.] Gießen, POSNER.)

B. Eder und C. Widmer, *Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthracinons*. I. Mitteilung. *Synthese der Chrysophansäure (1,8-Dioxy-3-methylanthracinon) und des 1,5-Dioxy-3-methylanthracinons*. Die Synthese der Chrysophansäure (VIII.) gelang durch Kondensation von α -Nitrophthalsäureanhydrid mit m-Kresol zu einer substituierten Benzoylbenzoesäure, Ersatz der Nitrogruppe und

Ringschluß. Der Verlauf der Kondensation ist je nach Art des Kondensationsmittels verschieden. Bei Ggw. von Borsäure werden Phenole hauptsächlich in o-Stellung zur OH-Gruppe angegriffen (BENTLEY, GARDNER u. WEIZMANN, Journ. Chem. Soc London 91. 1626; C. 1907. II. 2057). Damit in Übereinstimmung wurden zwei o-Benzoylnitrobenzoesäuren isoliert, denen die Formeln (I) u. (II.) zugeschrieben werden. Die Konst. von (II.) ergibt sich aus der Überführbarkeit in Chrysophansäure. Ferner wurde eine als Fluoran der Konst. (III.) oder (IV.) angesprochene Verb. erhalten und außer Harzen ein noch unbekanntes Prod. Dagegen führte die Kondensation in Ggw. von $AlCl_3$ nur zu der Säure (II.), was die Anwendbarkeit von $AlCl_3$ bei hydroxylhaltigen Verb. bestätigt (vgl. ULLMANN u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2098; C. 1920. I. 528). In Übereinstimmung mit anderen Autoren ergibt sich ferner, daß der Angriff der Phthalsäure unter Wrkg. des $AlCl_3$ durchaus nicht immer in p-Stellung erfolgt. Die Säuren (I.) und (II.) lassen sich zu den entsprechenden Aminosäuren reduzieren u. durch Verkochen der Diazoniumsalze in die Oxy Säuren (V.) u. (VI.) umwandeln. Die Säuren (I.) u. (II.) konnten mit H_2SO_4 nicht glatt zu Anthrachinonen kondensiert werden, wohl aber die zugehörigen Benzoylderivv., ebenso leicht die Säuren (V.) u. (VI.) zu (VII.) u. (VIII.). Letztere erwies sich als identisch mit der natürlichen Chrysophansäure. Deren Synthese bedeutet gleichzeitig die des Rheins (IX.) und des Chrysophansäureanthranols (X.) (Hauptbestandteil des natürlichen Chrysarobins).



α -Nitrophthalsäureanhydrid (vgl. LAWRENCE, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1871; C. 1921. I. 82) beim Erhitzen von α -Nitrophthalsäure bis zum Aufhören des Schäumens und B. einer klaren Schmelze. — Kondensation von Nitrophthalsäureanhydrid mit *m*-Kresol. Je 50 g wurden mit 100 g geschmolzener, pulverisierter Borsäure 3 Stdn. auf $170-180^\circ$ erhitzt. Glashartes braunschwarzes Prod., mit Dampf zur Entfernung des *m*-Kresols dest. u. h. filtriert, dann mit 5%¹/₆g. Sodaslg. ausgekocht. Schwarzbrauner Rückstand besteht aus 3,6-Dimethyl-(3 oder 6)-nitrofluoran, $C_{22}H_{15}O_5N$ (III. oder IV.), aus A. oder Eg. weiße glänzende Tafeln, F. $240-241^\circ$;

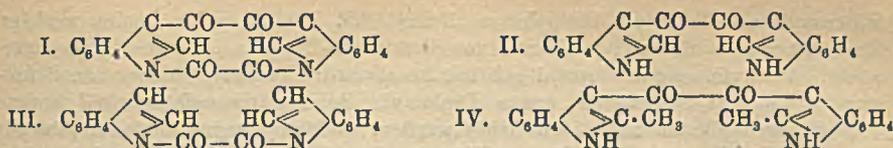


Da bei der Dest. mit Zinkstaub der S unter B. von 9 Phenylphenanthren eliminiert wird, käme auch Konst. III. in Frage. Dagegen spricht aber die Beständigkeit der Verb. gegen Phenylhydrazin und alkoh. NaOH. Bei Red. mit Zink und Eg. gibt II. ein Prod., dessen B. durch Aufspaltung des Mittelringes erklärt und dem Formel IV. erteilt wird. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht der Verlauf der Oxydation zu *o*-Dibenzoylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ (ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 32; SIMONIS u. REMMERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 208; C. 1915. I. 531) beim Erwärmen mit 30%ig. H_2O_2 in Eg.

9-Phenylmesothioanthracen-9,10-dihydrid, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}$, aus 1 g Triphenyloxthiophanon (nicht mehr als einmal) beim Stehen mit 30–40 cem konz. H_2SO_4 (1,84). Gelbe Lsg. wird schnell tief violettstichig rot. Gasentw., SO_2 -Geruch. Lsg. nach 1 Tag durch Glaswatte in k. W. filtriert. B. einer kanariengelben Suspension, zwecks Auflockung mit konz. NH_3 neutralisiert und gekocht. Nd. k. abgesaugt u. direkt auf Ton getrocknet, mit k. CH_3OH digeriert, braune, grün fluoreszierende Lsg. abgegossen. Rückstand aus Aceton + W. Gelbe, glänzende Nadeln, F. 117 bis 118°; ll. in h. Bzl. und Chlf., mäßig in Aceton, zwl. in Eg., wl. in CH_3OH oder Lg., weniger in A., unl. in Alkalien. Grüne Fluorescenz in Lsgg., besonders Eg.; l. in k. konz. H_2SO_4 orangebraun ohne Veränderung. — *1,3-Diphenylthiophthalan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{S}$ (IV.), aus II. in sd. Eg. mit geraspeltem Zn u. allmählichem Zusatz von rauchender HCl in 1–1½ Stdn. Aus filtrierter Lsg. mit W. Nd., färbt sich an der Luft grünlichgelb. Farblose, seidenglänzende Nadeln aus A., F. 106,5 bis 107,5. Besitzt keinen Mercaptancharakter; keine Oxydation mit alkoh. J-Lsg. oder FeCl_3 . — Beim Kochen von II. oder IV. in Eg. mit Zinkstaub (Extrah. KAHLEBAUM) und rauchender HCl 3¼–4 Stdn. (H_2S -Entw.) ging die Rk. weiter unter B. von *o*-Dibenzylbenzol. — Fast alle früher beschriebenen cyclischen Ätherester der Thiobenzilsäure geben bei Einw. von konz. H_2SO_4 gelbe Prodd.; die II. analog sein dürften. Darst. bisher nur von *9-Phenylmesothio-2-chloranthracen-9,10-dihydrid*, CHCl (V.), aus 2-(*p*-Chlorphenyl)-4,4 diphenyl-1,3-oxthiophanon-5. Aus Aceton + W., dann Aceton + A. und etwas W. Mkr. zu dichten Büscheln vereinigte gelbe Prismen, Erweichen von 120° an, F. 124–126°; ll. in h. Bzl., Chlf. oder Lg., zll. in Aceton oder Eg., swl. in A. Lsgg. fluoreszieren grün. In konz. H_2SO_4 mit brauner, schwach grünschimmernder Farbe l., beim Erwärmen tief braunviolett. (Helv. chim. Acta 5. 20–28. 1/2. 1922. [27/11. 1921.] Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Lab. d. Univ.)

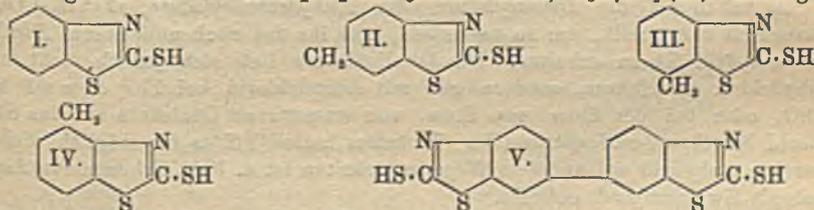
BENARY.

B. Oddo und G. Sanna, *Neue Synthesen in der Indolgruppe. VIII.* (VII. vgl. ODDO, Gazz. chim. ital. 50. II. 268; C. 1921. I. 573.) Im Anschluß an die entsprechenden Unters. in der Pyrrolgruppe (vgl. ODDO und DAINOTTI, Gazz. chim. ital. 42. I. 716; C. 1912. II. 1125) haben Vff. auch die Einw. von Chloriden zweibasischer Säuren, zunächst *Oxalylchlorid* auf Mg-Verbb. des *Indols* u. *Methylketols* untersucht. Bei der Einw. von 3,1 g Oxalylchlorid auf 1,2 g Mg, 5,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ u. 5,8 g Indol in Ä. (Kältemischung) entstehen nebeneinander folgende drei Verbb.:



Aus h. W. krystallisiert in geringer Menge *Bisindol-1,1,3,3 (Bisdiindoyl-N,β)* (I.). Prismen aus A., F. 200°, darüber Zers., ll. in A., gibt beim Kochen mit wss. KOH die folgende Verb.; dieselbe ist auch das Hauptprod. der Rk. und unl. in h. W., aber ll. in h. A.: *Indil-3,3 (β,β-Diindoyl)* (II.), gelbe Nadeln aus 50%ig. A., beginnt bei ca. 200° zusammenzuschumpfen und sich zu bräunen, bis ca. 235° Zers. ohne zu schmelzen, wl. in Ä. und Bzl., zwl. in Eg., ll. in Essigester, aus dem es nur bei sehr langsamer Verdunstung krystallisiert, gibt ein Ag-Salz. Wird beim Kochen mit wss. KOH nicht verändert, liefert aber beim Schmelzen mit KOH Indol-β-carbonsäure. In kleinen Mengen entsteht noch (unl. in h. W., wl. in h. A.) *Indil-1,1 (N,N-Diindoyl)* (III.), Prismen aus h. A., F. 218–220°, liefert beim Kochen mit wss. KOH Indol. Aus 3,1 g Oxalylechlorid, 1,1 g Mg, 5 g C₂H₅Br und 6,1 g α-Methylindol entsteht in gleicher Weise nur *Methylketil-3,3 (β,β-Dimethylketoyl)*, C₂₀H₁₆O₂N₂ (IV.), Prismen aus CH₃OH, F. 256–257° (Zers.), wl. in Ä. und Bzl., l. in Alkali, gibt ein wl. Ag-Salz, verändert sich beim Kochen aus wss. KOH nicht. Reagiert mit Phenylhydrazin in Eg. + W. (gelbe Nadeln, aus CH₃OH, F. 192°, swl. in A., wl. in Ä.) und mit o-Phenylendiamin in Eg. + W. (F. roh 149°). (Gazz. chim. ital. 51. II. 337–42. November [August] 1921. Cagliari, Pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Romani, *Derivate des Benzothiazols*. Das schon von HOFMANN als *Thiocarbamidiothiophenol* oder *Amidophenylmercaptomethylmercaptan* beschriebene *Mercaptobenzothiazol* (I.) kann man aus Monophenylthioharnstoff oder Thiocarbanilid oder Methylunanilin (Anhydroformaldehydanilin) durch Erhitzen mit S im Rohr auf 260° (3 Stdn.) darstellen, wobei wahrscheinlich als Zwischenprod. immer Phenylsenföhl entsteht. Bei Ggw. von ZnO genügten 180–200° (3 Stdn.). Krystalle aus Aceton + W., F. 179°. Ist eine ziemlich starke Säure, Alkalisalze ll. in W., Cd-, Zn-, Hg- und Pb-Salze sind hellgelbe Ndd. von der Zus. X₂Me, das Co-Salz ist ein intensiv grüner Nd. — *Mercapto-p-methylbenzothiazol*, C₆H₄N₂S₂ (II.). Analog aus

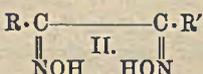
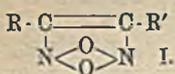


p,p-Ditylthioharnstoff. Krystalle, F. 177°, l. in A. und Aceton, wl. in W. Salz- bildung wie vorher. — *Mercapto-m-methylbenzothiazol* (III.). F. 161°. — *Mercapto-o-methylbenzothiazol* (IV.), F. 185°. — p,p-Diphenylthioharnstoff. Aus Benzidin u. CS₂ in sd. A., hellgelbe Flocken, bei 350° noch nicht geschmolzen, fast unl. in allen Lösungsm. Liefert beim Erhitzen auf 260° mit S *Dimercapto-p-p-dibenzo-thiazol*, C₁₄H₈N₂S₄ (V.), dunkelgelbe Krystalle, F. 320°, wl. in A. und Aceton, sl. in Alkali. (Gazz. chim. ital. 52. I. 29–32. Januar 1922. [August 1921.] Mailand, Soc. It. PIRELLI.) POSNER.

D. Bigiavi, *Über die Glyoxime und ihre Peroxyde*. Die von ANGELI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 7; C. 1916. II. 795) angenommene Konst. I. der *Glyoximperoxyde* wird durch dessen Beobachtung gestützt, daß Phenylmagnesiumbromid mit dem Piperylmethylglyoximperoyd (I. R = CH₂; O₂; C₆H₅; R' = CH₃)

Piperonylsäurenitril und Acetophenon liefert. Vf. hat diese Rk. weiter verfolgt. Zunächst wurde die weitere Einw. von GRIGNARD-Reagens auf die Nitrile untersucht. Phenylmagnesiumbromid gab mit *Benzonitril* eine mäßige Menge von Benzophenon und als Nebenprod. etwas Diphenyl. Beim *Piperonylsäurenitril* konnte Phenylpiperonylketon nicht identifiziert werden. — Methylmagnesiumjodid gibt mit *Piperylmethylglyoximperoxyd* Piperonylsäurenitril und Acetophenon, das offenbar aus dem Nitril durch sekundäre Einw. der GRIGNARD-Verb. entstanden ist. Phenylmagnesiumbromid liefert mit *Anisylmethylglyoximperoxyd* Anissäurenitril und Acetophenon.

Die Annahme von TSCHUGAEFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1678; C. 1908. II. 65), daß die durch Red. der Peroxyde entstehenden Dioxime keine Syndioxime (II.) seien, weil nur die Syndioxime Nickelkomplexsalze liefern u. die aus den Peroxyden entstehenden Dioxime diese Fähigkeit nicht besitzen, konnte Vf. nicht

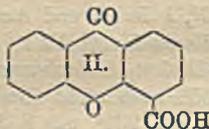
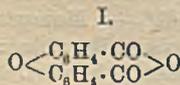


dioxime (II.) seien, weil nur die Syndioxime Nickelkomplexsalze liefern u. die aus den Peroxyden entstehenden Dioxime diese Fähigkeit nicht besitzen, konnte Vf. nicht

bestätigen. Er nimmt vielmehr an, daß aus den Peroxyden durch Red. stets Syndioxime entstehen, daß diese aber nur dann Nickelkomplexsalze liefern, wenn beide Radikale (II., R und R') aliphatisch sind. — Das aus dem Peroxyd gewonnene *Dimethylglyoxim* gibt das bekannte Ni-Komplexsalz. Von den *Piperylmethylglyoximen* gibt das aus dem Peroxyd entstehende γ -Dioxim (F. 159°) kein Komplexsalz, wohl aber das aus ihm bei 160° entstehende β -Dioxim (F. 209°). — $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{Ni}$, dunkelrote Krystalle aus A. Von den 4 *Campherdioximen* gibt nur das aus dem Peroxyd gewonnene Dioxim (F. 199°) ein Ni-Komplexsalz: $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_6\text{Ni}_2$. Hellgrüne Körnchen aus A. + W., zers. sich bei hoher Temp., ohne zu schmelzen. Ferner hat Vf. bisher (*Benzoylglyoxim*, II. R und R' = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ und *Campherdioxim*) gefunden, daß bei der katalytischen Red. der Peroxyde mit H_2 u. Pt dasselbe Dioxim entsteht, wie mit Zn und Eg. (Gazz. chim. ital. 51. II. 324—29. November. [August] 1921. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

POSNER.

Richard Anschütz und Walter Claasen, *Über die Disalicylsäure oder Anhydrosalicylsäure und ihre Umwandlung in Xanthon-4-carbonsäure*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. ANSCHÜTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1875; C. 1920. I. 159) haben Vf. die *Disalicylsäure* oder *Anhydrosalicylsäure*, $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$, synthetisch dargestellt, um zu versuchen, aus ihr das noch unbekannte *Disalicylsäureanhydrid* (I.) zu erhalten. Die *Disalicylsäure* ließ sich jedoch nicht in das Anhydrid I. überführen, sondern gab mit Acetylchlorid bei 170° oder mit konz. H_2SO_4 oder bei der Einw. von Einw. von wasserfreier Oxalsäure auf das Säurechlorid *Xanthon-4-carbonsäure* (II.). Trotzdem halten Vf. es für möglich, daß das gesuchte Anhydrid auf anderem Wege zu erhalten ist u. beim Erhitzen von Aspirin auch als Zwischenprod. entsteht.



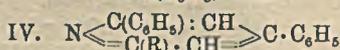
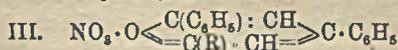
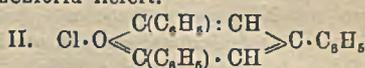
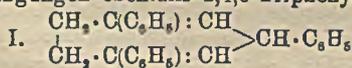
Versuche. *o-Tolylsalicylsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Aus *o*-Chlorbenzoesäure und *o*-Kresol, F. 133,5°, gibt bei der Oxydation mit KMnO_4 in alkalischer Lsg. *Disalicylsäure* (*Anhydrosalicylsäure*), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$, Nadeln aus

Acetylentetrachlorid, F. 230° (Zers.), II. in A. und Eg., I. in b. Ä., unl. in Wasser, Bzl. und Clf. — $\text{Ag}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$, krystallinischer Nd. — $\text{CaC}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, krystallinischer Nd., wl. in W. — $\text{CuC}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$, blaßgrüner Nd., I. in sd. W., unl. in A. — *Chlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl})_2$, Nadelsterne aus Acetylentetrachlorid, F. 161°. — *Methylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$, Nadeln aus CH_3OH , F. 65,5°. — *Äthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$, Öl, Kp. 220°, unl. in W., löslich in Alkohol und Ä. — *Amid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2)_2$, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 265°, unl.

in W., A., Ä., Bzl., Chlf. — *Anilid*, $C_6H_5O_2N_2 = O(C_6H_4 \cdot CONHC_6H_5)_2$. Vierseitige Blättchen aus A., F. 194–195°, unl. in Chlf. — *Xanthon-4-carbonsäure* (*Diphenylenketonoxyd-4-carbonsäure*), $C_{14}H_8O_4$ (II), Nadeln aus Nitrobenzol, F. 289°, ll. in sd. Eg., wl. in h. A., unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., konz. H_2SO_4 löst gelbgrün mit Fluorescenz, unzersetzt destillierbar. — $AgC_{14}H_7O_4$, kristallinischer Nd. — $Ca(C_{14}H_7O_4)_2$. Nd., swl. in W. — $Cu(C_{14}H_7O_4)_2 + H_2O$, dunkelgrüner Nd. — *Chlorid*, $C_{18}H_7O_3 \cdot COCl$, Krystalle aus Acetylentetrachlorid, F. 165°. — *Methylester*, $C_{18}H_{11}O_4 = C_{18}H_7O_3 \cdot COOCH_3$. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 146,5°, unl. in W. — *Äthylester*, $C_{16}H_{13}O_4$, gelbliche, mkr. Nadeln aus A., F. 123°. — *Amid*, $C_{14}H_7O_2N = C_{14}H_7O_2 \cdot CONH_2$, weißes Pulver, F. 320° (Zers.), unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Anilid*, $C_{20}H_{13}O_3N = C_9H_7O_3 \cdot CONHC_6H_5$. Nadelbüschel aus A., F. 252°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 680–89. 11/3. [18/1.] Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

Ernst Weitz, *Über die Dissoziation des sog. N,N'-Dibenzyltetrahydro- γ,γ' -dipyridyls; Erwiderung an Herrn. Bruno Emmert*. Vf. wendet sich gegen die Kritik, die EMMERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3183; C. 1922. I. 465) an seiner Arbeit (WEITZ und NELKEN, LIEBIGS ANN. 425. 187; C. 1922. I. 44; vgl. auch WEITZ u. LUDWIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 395; C. 1922. I. 752) geübt hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 599–600. 11/3. [18/1.] Halle a. S.)
POSNER.

C. Gastaldi, *Über die Kondensation von Acetophenon. III.* (II. vgl. Gazz. chim. ital. 50. I. 71; C. 1920. III. 48. Autorname dort: CASTALDI [d. Ref.]) Der KW-stoff $C_{28}H_{22}$, (das sogenannte *Dihydromerodypnopinakolen*), der aus Acetophenon mit KOH entsteht, wird von DELACRE (Ann. de Chimie [9] 2. 82; C. 1914. II. 714) als *1,3,5-Triphenyl- Δ^{14} -cycloheptadien* (I.) aufgefaßt. Vf. hat diesen KW-stoff und den analogen, aus p-Methylacetophenon entstehenden KW-stoff, $C_{23}H_{18}$, näher untersucht, wobei er von der Annahme ausging, daß die Konstitutionsformel von DELACRE falsch sei. Er fand, daß bei der Einw. von Benzoylchlorid auf den KW-stoff, $C_{28}H_{22}$, bei Ggw. von $AlCl_3$ *2,4,6-Triphenylpyriliumchlorid* (II.) entsteht, und hat diese Bk. auch auf den KW-stoff, $C_{23}H_{18}$, und auf andere Säurechloride übertragen. Die nähere Überlegung ergab aber, daß diese Bk. sich auch aus der Formel von DELACRE erklären läßt. Vielleicht entsteht intermediär durch Spaltung *Dypnon*, $CH_3 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, das in der Tat mit Benzoylchlorid unter den gleichen Bedingungen ebenfalls *2,4,6-Triphenylpyriliumchlorid* liefert.



Versuche. KW-stoff, $C_{28}H_{22}$. Aus Acetophenon mit Kalikalk. — *2-p-Tolyl-4,6-diphenylpyriliumnitrat*, $C_{24}H_{18}O_4N$ (III., $R = C_6H_4 \cdot CH_3$). Analog mit p-Tolylchlorid. Orangegelbe Blättchen aus Aceton, F. 155° (Zers.), l. in k. Eg. mit grüner Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 orangegelb, mit schwacher, grüner Fluorescenz. — *α,γ -Diphenyl- ε -p-tolyl- α -oxy- ε -keto- α,γ -pentadien*, $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_5C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem Pyriliumchlorid mit Na-Acetat. Nadeln aus A. oder aus Bzl. + Lg., F. 105°. — *2-p-Tolyl-4,6-diphenylpyridin*, $C_{24}H_{19}N$ (IV., $R = C_6H_4 \cdot CH_3$). Nadeln aus A., F. 111°, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Fluorescenz. — *2-Phenyl-4,6-p-ditolylpyriliumferrichlorid*, $C_{28}H_{21}OCl_4Fe$ (V., $R = C_6H_5$, $X = FeCl_4$). Aus dem KW-stoff $C_{28}H_{22}$ und Benzoylchlorid. Gelbbraune Nadeln aus Aceton, F. 234°. — *2-Phenyl-4,6-p-ditolylpyridin*, $C_{23}H_{21}N$ (VI., $R = C_6H_5$). Blättchen aus A., F. 138°, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Fluorescenz. — Krystalle

aus Eg., F. 94—95°. — *KW-stoff*, $C_{23}H_{22}$. Analog aus p-Methylacetophenon. Würfel aus Eg. oder A., F. 122°, ll. in CS_2 , wl. in Ä. und k. A. Lsg. in konz. H_2SO_4 rot mit grüner Fluorescenz. — *2,4,6-Triphenylpyriliumnitrat*, $C_{23}H_{17}O_4N$ (Analog II.). Aus dem primär entstehenden Chlorid mit HNO_3 . Gelbe Nadeln aus Aceton + Ä., F. 149° (Zers.). swl. in k. W. — α, γ, δ -*Triphenyl- α -oxy- ϵ -keto- α, γ -pentadien*, $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus dem Pyriliumchlorid mit Na-Acetat. Gelbliche Nadeln aus A. oder aus Bzl. + Lg., F. 119—120°. — *2,4,6-Triphenylpyridin*, $C_{23}H_{17}N$ (IV., R = C_6H_5). Aus dem Pyriliumchlorid mit NH_3 . Nadeln aus A., F. 137—138°. — *2-p-Chlorphenyl-4,6-diphenylpyriliumnitrat*, $C_{23}H_{16}O_4NCl$ (III., R = $C_6H_4 \cdot Cl$). Analog aus dem KW-stoff $C_{23}H_{22}$ und p-Chlorbenzoylchlorid. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 161° (Zers.), l. in Eg. mit grüner Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 orangegelb ohne Fluorescenz. — *2-p-Chlorphenyl-4,6-diphenylpyridin*, $C_{23}H_{16}NCl$ (IV., R = $C_6H_4 \cdot Cl$). Nadeln, aus A., F. 137°, die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert blau. — *2-p-Bromphenyl-4,6-diphenylpyridin*, $C_{23}H_{16}NBr$ (IV., R = $C_6H_4 \cdot Br$). Analog mit p-Brombenzoylchlorid. Blättchen aus A., F. 154—155°, l. in konz. H_2SO_4 ohne Fluorescenz. — *2-p-Chlorphenyl-4,6-p-ditolylpyriliumnitrat*, $C_{25}H_{20}O_4NCl$ (V., R = $C_6H_4 \cdot Cl$, X = NO_2). Aus KW-stoff $C_{23}H_{22}$ und Chlorbenzoylchlorid, Prismenbündel aus Eg., F. 190° (Zers.). — *2-p-Chlorphenyl-4,6-p-ditolylpyridin*, $C_{25}H_{20}NCl$ (VI., R = $C_6H_4 \cdot Cl$). Nadeln mit A., F. 188°. — *2,4,6-p-Tritolylpyridin*, $C_{26}H_{28}N$ (VI., R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Analog aus KW-stoff $C_{23}H_{22}$ und p-Tolylchlorid. Nadeln aus A., F. 177°, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Fluorescenz. (Gazz. chim. ital. 51 II. 289—306. Nov. [Juli] 1921. Turin, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

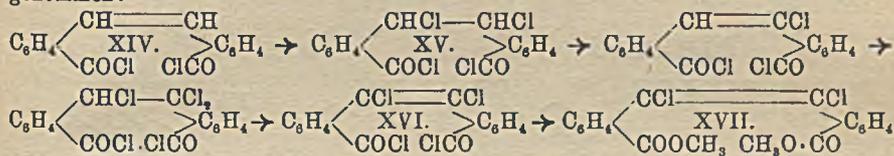
Paul Ruggli und R. Ernest Meyer, *Über Stilben-o,o'-dicarbonsäure*. Bei Verss. zur Darst. von Tolan-o,o'-dicarbonsäure (IV.) wurden eine Reihe von Derivv. der Stilben-o,o'-dicarbonsäure erhalten, in der die Äthylen- in eine Acetylenbindung verwandelt werden sollte. Analoge Verss. wurden noch mit p-Nitro-o-cyanstilben (V.) angestellt. Zur Darst. von III. diente die Einw. von KCN auf Hydrodiphthalactonsäure (II.) (HASSELBACH, LIEBIGS Ann. 243. 258; GABRIEL POSNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2503; C. 94. II. 754), die durch alkal. Red. von Diphthalactonsäure (I.) mit Zinkstaub entsteht. (REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1487; C. 1913. II. 146.) Ein Vers., I. zu verestern, ergab hauptsächlich Diphthalyl.

1-Phthalido-3-phenylphthalazon, $C_{23}H_{14}O_3N_2$ (VII.) aus I. bei 2-stdg. Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Mit verd. HCl völlig gefällt, damit, dann mit NH_3 gewaschen; aus A. seidenglänzende, verfilzte Nadeln, F. 207°. — *Hydrodiphthalylactonsäure* (II.), am besten aus I. auf dem sd. Wasserbade in 6%ig. NaOH mit Zinkstaub in 6 Stdn. Filtrierter Lsg. mit mäßig verd. HCl ausgefällt, Säure nochmals in verd. NaOH gel., — dabei etwas Hydrodiphthalyl (VI.) ungel. —, u. wieder gefällt. Aus A. F. 198,5°, enthält bisweilen etwas von III. — *Hydrodiphthalactonsäuremethylester*, $C_{17}H_{14}O_4$, bei ca. 8-stdg. Kochen mit konz. H_2SO_4 in CH_3OH . Spröde Nadeln, aus CH_3OH F. 115°, ll. in Aceton, Chlf., CH_3OH , A. u. PAe. schwerer in Ä. Auch mit Thionylchlorid über das kristallisierende Säurechlorid mit CH_3OH . — *Äthylester*, $C_{18}H_{16}O_4$, aus dem Säurechlorid mit A. F. 76°. — *Amid*, $C_{16}H_{13}O_3N$, aus dem Säurechlorid mit wss. NH_3 . Aus A. bei langsamem Abkühlen körnige Krystalle, bei raschem feinste Nadelchen, F. 227—228°. — *Stilben-o,o'-dicarbonsäure* (III.), aus II. nach HASSELBACH (l. c.). Verss. zur Addition von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff bei dieser Säure ergaben eine Reihe von Ausweichrkk., meist unter B. lactonartiger Verb. Die Chlorierung der freien Säure (mit Paul Hubert) verläuft nicht einheitlich; in Chlf. im Sonnenlicht wurde neben Harzen ein ll. *Dichlorid*, $C_{16}H_{10}O_4Cl_2$, isoliert, F. 177°, wahrscheinlich von der Konst. VIII., da es beim Schm. unter Entw. von HCl in Diphthalyl übergeht. Daneben B. eines wl. Dichlorderiv., F. ca. 280° und eines Monochlorderiv. F. 253°, noch nicht ganz rein. Bromierung von stilbendicarbon-

saurem Na in W. erfolgt leicht, jedoch unter spontaner B. von Hydrodiphthaly (VIII.), dessen F. mit dem von GABRIEL und LEUPOLD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2646; C. 98. II. 1199) übereinstimmt. Daneben geringe Mengen einer höher schm. Verb. B. von Hydrodiphthaly erfolgt bei zahlreichen o-Verbb. dieser Gruppe. Es liegt in dem von EPHRAIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2823; C. 91. II. 812) aus Desoxybenzoin-o, o'-dicarbonsäure (XI.) mit A. u. HCl oder aus dem Ag-Salz mit CH_3J erhaltenen inneren Anhydrid vor, ferner in der von GABRIEL u. LEUPOLD (l. c.) durch Erhitzen der Desoxybenzoin-o, o'-dicarbonsäure entstehenden Verb. und schließlich in dem von EPHRAIM (l. c.) bei Darst. derselben Säure gewonnenen Nebenprod. Das bei der Darst. von Phthalid aus Phthalimid (REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1489; C. 1913. II. 146) entstehende wl. Nebenprod. ist ebenfalls Hydrodiphthaly. Auch bei Addition von Cl an Stilbendicarbonsäuredimethyl- und -diäthylester ist die Neigung zum Ringschluß unter B. von Chlorhydrodiphthallactonsäureester (IX.) so groß, daß das zu erwartende Dichlorid nicht isolierbar war. Teilweise glückte dies bei dem entsprechenden Bromid, der Rest geht auch hier unter B. von Lacton verloren. — *Stilben-o, o'-dicarbonsäuremonoäthylester*, $\text{C}_{18}\text{O}_{16}\text{O}_4$, bei Darst. des Diäthylesters nach HASSELBACH (LIEBIGS Ann. 243. 259) aus dem Disilbersalz durch Erhitzen mit einer unzureichenden Menge $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, trennbar von diesem mit PAe., worin wl. Aus PAe.-A. F. 133–139°. In der Mutterlauge *Diäthylester*. F. 79–80°, letzterer auch aus dem Säurechlorid (s. u.) bei kurzem Kochen mit A. oder aus der Säure beim Kochen mit A. u. konz. H_2SO_4 , kristallisiert aus der gekühlten Lsg. In der Mutterlauge ein Nebenprod. von sauren Eigenschaften. — *Stilben-o, o'-dicarbonsäurediäthylesterdibromid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$, mit Br in CCl_4 . Aus A. F. 162°; wenig darüber Gasentw. u. Erstarren der M. — *Chlorhydrodiphthallactonsäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$ (vgl. IX.), beim Chlorieren von Stilben-o, o'-dicarbonsäurediäthylester in CS_2 . Rückstand der Lsg. mit Ä. gewaschen, aus A. Glänzende Stäbchen, F. 143°, mäßig l. in A., leichter in Bzl. — *Stilben-o, o'-dicarbonsäuredimethylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$, bei 4-stdg. Kochen der Säure mit CH_3OH und konz. H_2SO_4 . Aus CH_3OH Nadeln, F. 101–102°, ll. in k. Chlf., CCl_4 , b. A., CS_2 , Bzl., etwas schwerer in k. Ä. u. w. PAe. — *Chlorhydrodiphthallactonsäuredimethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$ (IX.), beim Zuleiten von Cl in Chlf. 8 Min. rasch, dann 10 Min. langsam. Beim Verdunsten Krystalle mit Ä. gewaschen, aus CH_3OH oder Bzl. PAe. dick glasglänzend, F. 136,5–137,5°. B. auch bei Eiskochsalzkühlung bei der Darst. — *Benzalphthalid-o-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4$ (X.) aus IX. in h. CH_3OH mit 1 Mol. KOH. Sofort neutrale Rk. Lsg. teilweise verdunstet mit W. gefällt. Aus A. stark glänzende Nadeln, F. 123,5–125°. In den Mutterlängen leichter l. Verb., F. 114–117°. — *Dibromhydrodiphthallactonsäuremethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}_2$, aus X. mit Br in Chlf., ca. 8 Stdn. Stehen, Belichtung günstig. Rückstand mit Ä. gewaschen aus Eg. dicke Krystalle, F. 221–222° bei raschem Erhitzen. — *Stilben-o, o'-dicarbonsäuredimethylesterdibromid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2$, durch Anlagerung von Br_2 in CCl_4 . 4–5 Stdn. Stehen. Abgesaugt, aus h. Eg. dicke Krystalle, F. 195° unter Gasentw., ll. in Chlf., gut l. in h. Bzl., Toluol, Ez_2 , wl. in A. In der CCl_4 -Mutterlauge *Bromhydrodiphthallactonsäuremethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ (vgl. IX.), man dest. CCl_4 ab, trocknet auf Ton, verrührt mit Chlf., filtriert u. verdunstet. Nochmals aus k. Chlf. oder Bzl. beim Verdunsten. Krystalle, F. 133°, wenig darüber Aufschäumen (HBr), dann Wiederfestwerden u. Schm. bei ca. 300°. Ll. in k. Chlf. noch gut l. in Bzl., schwerer in A. Beim Kochen mit A. teilweise B. der Verb. F. 300°. Addiert 1 Mol. Bzl. zu einer Verb. F. 56°, die leicht verwittert. — *Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4$, bei Darst. der vorigen Verb. in Chlf. ungel., durch Ausziehen mit wenig h. Bzl. gereinigt. Ferner beim Schw. der 133°-Verb. Aus IX. bei 2 stdg. Erhitzen mit Pyridin auf 160°. F. 300–305°, wl. in Bzl., A., CCl_4 , Aceton (1:439), etwas leichter in Chlf., h. Eg., l. in Pyridin. Aus Eg. glitzernde Kryställchen oder aus

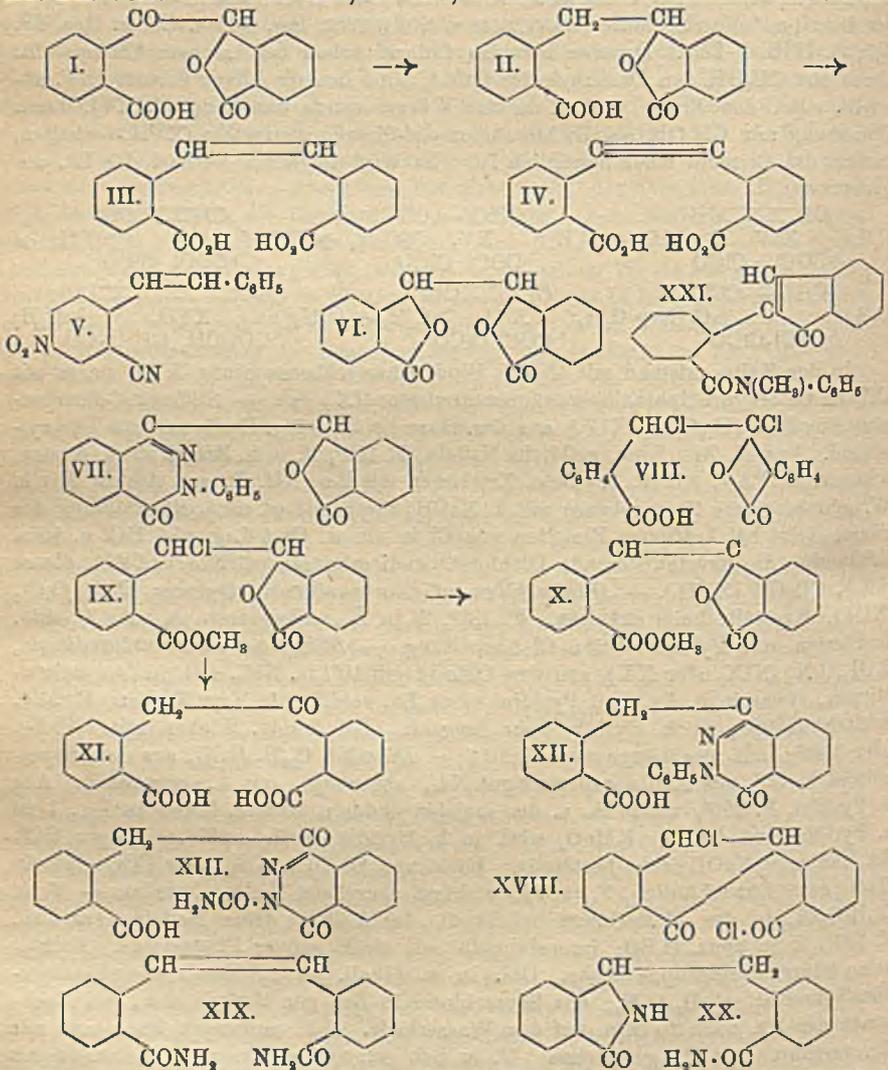
verd. Lsg. bei langsamer Abkühlung büschel- und federförmig. L. in konz. H_2SO_4 farblos, mit W. wieder fällbar. Entfärbt in Pyridin gel. $KMnO_4$ nicht. Addiert kein Br beim Verreiben damit. Bcst. des Mol. Gew. in Pyridin stimmte eher auf einfaches Mol. Gew. Beim Kochen mit K_2CO_3 in wss. A. B. einer Säure, $C_{16}H_{12}O_6$, aus verd. NH_3 umgefällt, F. 275—277°, isomer, aber verschieden von der Desoxybenzoin-o,o'-dicarbonsäure (XI.). — Um zu einer Acetylenverb. zu gelangen, wurde das Verh. des Stilbendicarbonsäureesterdibromids gegen Alkalien u. Amine geprüft. Pyridin bewirkt (auf dem Wasserbade) Rückbildung von Stilbendicarbonsäureester, ebenso Triäthylamin bei 170°. Na-Äthylat wirkte unter verschiedenen Bedingungen von Konz. u. Temp. ähnlich unter B. eines schwer trennbaren Säuregemisches. Durch stufenweise Extraktion mit Ä. oder Krystallisation der Ba-Salze wurden Stilbendicarbonsäure, eine Säure, F. 135° unter Zers., ll. in Ä., Desoxybenzoin-dicarbonsäure (?) u. aus der in Ä. schwerst l. Fraktion wenig *Tolandicarbonsäure* (IV.) oder ein Isomeres, $C_{16}H_{10}O_6$, F. 259°, erhalten. Kochen des Dibromids mit K_2CO_3 in 50%ig. A. ca. 30 Stdn. ergab *Desoxybenzoin-o,o'-dicarbonsäure* (XI.), deren B. durch Ersatz eines Br durch OH u. Abspaltung von HBr direkt oder über eine äthylenoxyd-artige Zwischenstufe in die Enolform zu erklären ist. Rote filtrierte Lsg. langsam mit 2-n. H_2SO_4 gefällt, in der nötigen Menge verd. NH_3 gel. — ungel. etwas *Hydrodiphthalyl* (VI.) — u. wieder gefällt, zll. in A. u. Ä., wl. in W. (in 100 g Lsg. 0,046 g Säure), sauer gegen Lakmus u. Kongo; titrierbar. Entfärbt $KMnO_4$ in Soda sofort. Bei kurzem Erhitzen auf 180° B. von Hydrodiphthalyl, auch beim Lösen in k. konz. H_2SO_4 . Im wesentlichen in Übereinstimmung mit GABRIEL u. LEUPOLD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2653; C. 98. II. 1199) sinterte die Säure bei 180°, schm. bei 193° unter Zers., wurde dann wieder fest, begann über 216° wieder zu sintern, schm. zum Teil bei 222°, völlig bei 245°. Der unscharfe F. beruht auf der B. von Hydrodiphthalyl u. Benzalphthalid-o-carbonsäure beim Schm. Neben dem Verf. von EPHRAIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2820; C. 91. II. 812) wird zur Darst. Kochen von Chlorhydrodiphthallactonsäuredimethylester mit K_2CO_3 in 50%ig. A. empfohlen. Die Säure wurde durch Darst. von 2 Phthalazonen gekennzeichnet. — *1-Benzyl-o-carbonsäure-3-phenylphthalazon*, $C_{23}H_{16}O_6N_2$ (XII.), in wenig A. mit Phenylhydrazin Nd. dieser mit etwas A. 20 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Lsg. mit W., dann verd. H_2SO_4 versetzt. Nd. in NH_3 mit Tierkohle geschüttelt u. angesäuert. Aus 50%ig. A. Nadelchen, F. 206°, am Licht Bräunung. Sll. in A. u. Eg., wl. in Ä., swl. P.Ae. — *1-Benzyl-o-carbonsäure-3-carbamidphthalazon*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$ (XIII.), mit salzsaurem Semicarbazid u. Na-Acetat in A. In verd. H_2SO_4 gegossen, Nd. in wenig w. A. mit h. W. versetzt, daraus feine schwach gelbliche Nadelchen, F. ca. 232° unscharf zu roter Fl. In einem Bad von 175° Aufschäumen u. Wiedererstarren. L. in Alkalien u. konz. HCl, sll. in A. u. Eg., wl. in W., Ä. u. Bzl. — Einw. von PCl_5 auf *Desoxybenzoin-o,o'-dicarbonsäure* (XI.) erst k., dann auf dem Wasserbade führt unter Lactonbildung zu einem Säurechlorid durch Einw. von CH_3OH nachgewiesen als *Benzalphthalid-o-carbonsäuremethylester* (X.), F. 221—222°. Die unerwünschte Ringschließung beim Stilben-o,o'-dicarbonsäuremethyl- u. äthylester wurde durch Verwendung schwererer Estergruppen zu vermeiden gesucht. — *Diamylester*, $C_{26}H_{32}O_4$, aus der Säure mit Amylalkohol u. konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in 4 Stdn. Ölige Fl. mit dem gleichen Volumen A. u. etwas W. versetzt. Auch aus dem Säurechlorid (s. u.) mit Amylalkohol. Aus wenig A. bei tropfenweisem Zusatz von W. verfilzte Nadelchen, F. 60—62°, unscharf, ll. in Alkoholen, sll. in Chlf. Beim Chlorieren B. von farblosem Harz. Geruch nach flüchtigen Amylverb., wahrscheinlich Abspaltung von Amylchlorid. — *Diphenylester*, $C_{28}H_{22}O_4$, aus Stilbendicarbonsäurechlorid (s. u.) mit Phenol in Bzl. 30 Min. auf dem Wasserbade. Nd. beim Erkalten. Aus Eg. stark glitzernde glashelle-längliche Prismen, F. 206°, ll. in Chlf. u. Acetylentetrachlorid, noch gut l. in Bzl., Toluol, Aceton, CCl_4 , schwerer

in Eg., wl. in A. Beim Chlorieren B. heller harziger Verb. unter HCl-Entw. Bei Einw. von Pyridin völlige Zers. — *Diphenylesterdibromid*, $C_{12}H_{10}O_4Br_2$, in CCl_4 mit Br (kein Überschub) bei 1-tägigem Stehen. Mit PAe. gefällt, aus Eg. körnige Kryställchen, F. 222° unter Zers. zu roter Fl. Bei 3-stdg. Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbade Rückbildung von Stilbendicarbonsäurephenylester, größter Teil unverändert. Darst. saßbarer Chloradditionsprodd. aus dem über das Säurechlorid XIV. gewinnbaren Amid, Anilid, Methylanilid und p-Brommethylanilid gelang nicht. Außer XIV. ist für das Chlorid die cyclische Formel XVIII. in Betracht zu ziehen, mit Rücksicht auf die Existenz zweier Formen beim Dichlorid der Benzil-o,o'-dicarbonsäure (HANTZSCH u. SCHWIETE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 217; C. 1916. I. 293). Da aber hier das Chlorid schon bei raschem Umkrystallisieren aus CH_3OH den Dimethylester liefert, wird ihm die offene Formel XIV. zuerteilt. Bei der Einw. von Cl in der Wärme wurde das Endprod. XVI. durch Umsetzung mit CH_3OH als Dichlorstilben-o,o'-dicarbonsäureester (XVII.) erhalten, in dem das Cl nicht mehr beweglich ist. Es wird folgender Verlauf der Rk. angenommen:



In der Kälte entstand mit Cl das Prod. einer früheren Stufe (XV.), da es mit CH_3OH Chlorhydrodiphthallactonsäuremethylester (IX.) gab. — *Stilben-o,o'-dicarbonsäurechlorid*, $C_{16}H_{10}O_4Cl_2$ (XIV.), aus der Säure bei 3½-stdg. Erwärmen mit Thionylchlorid. Aus sd. Bzl. feine, gelbliche Nadeln, F. 159°, ll. in h. Bzl., Toluol, Aceton, schwerer in PAe., wl. in Ä. Beim Erwärmen mit 2-n. NH_3 B. von Amid. Mit k. W. sehr langsame Zers., ebenso mit k. NaOH, rasch mit w. unter Rückbildung der Säure. Gibt bei kräftigem Einleiten von Cl in die w. Chlf.-Lsg. viel HCl u. beim Eindunsten das krystallisierende Dichlorstilbendicarbonsäuredichlorid (XVI.), dieses mit h. CH_3OH (XVII.). — *Dichlorstilben-o,o'-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{18}H_{14}O_4Cl_2$ (XIII.), Krystalle beim Erkalten. F. 183°, ll. in Ä., schwerer in A. Bei ½-stdg. Erwärmen mit Pyridin keine Cl-Abspaltung. — *Stilben-o,o'-dicarbonsäurediamid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (XIX. oder XX.), aus dem Chlorid mit 10%ig. NH_3 , swl. in den meisten Mitteln, etwas in h. Eg. und Pyridin. Aus Eg. schillernde Kryställchen, F. 319°. Entfärbt $KMnO_4$ in k. Pyridin sehr langsam. Bei 2-stdg. Kochen mit HCl-Eg. oder 3-stdg. mit wss. Lauge unverändert. — *Dianilid*, $C_{28}H_{22}O_2N_2$, aus dem Säurechlorid in Bzl. mit Anilin gallertartiger Nd., abgesaugt, mit Ä. gewaschen. Aus h. Pyridin, F. 299°, wl. in A. u. den meisten anderen Mitteln, besser in Lg., l. in h. Pyridin und Anilin. $KMnO_4$ wird in k. Pyridin rasch entfärbt. Gegen HCl-Eg. und wss. NaOH sehr beständig. Einw. von Cl in k. CS_2 oder CCl_4 gibt ein Harz; zwar fest erhältlich, F. ca. 78°, verharzt aber beim Umlösen wieder. — *Verb.* $C_{16}H_{10}O_4Cl$, in der Mutterlauge bei Darst. des Anilids; feine Nadeln, aus Bzl., F. 203°, l. in konz. H_2SO_4 intensiv gelb mit stark grüner Fluorescenz. Enthält keine Säurechloridgruppe mehr. Unl. in w. Alkali. — *Stilben-o,o'-dicarbonsäuredimethylanilid*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, aus Säurechlorid in Bzl. mit Methylanilin, bei Nachlassen der Rk. noch 20 Min. auf dem Wasserbade. Bzl. verdampft, Rückstand mit Eg. verrührt, mit W. gewaschen. M. in Bzl. gel. und verdunstet, Rückstand mit h. A. ausgezogen. Daraus harte, körnige Krystalle, F. 175°, ll. in h. A., Bzl., Pyridin, Eg. oder CCl_4 , wenig in Ä., spurenweise in W. Entfärbt $KMnO_4$ in Pyridin. Beständig gegenh. HCl-Eg. Mit Cl keine krystallisierte Verb., auch ein Dibromid nicht rein erhalten. *Verb.* $C_{22}H_{17}O_4N$ (vielleicht XXI.). Ungel. beim Ausziehen

des rohen Methylanilids mit A. Aus Bzl. u. Eg. silbergraue Kryställchen, F. 196° zu gelber Fl. L. in Pyridin, Bzl., Toluol, Chlf., CCl_4 , Eg., wl. in A. u. Ä. Lsgg. braun. In konz. H_2SO_4 gelbgrün l. mit stark grüner Fluorescenz. Mit rauchender HNO_3 blutrote Färbung. Entfärbt KMnO_4 in Pyridin langsam. — *Stilben-o,o'-dicarbonsäure-di-p-brommethylanilid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, in Bzl. mit p-Brommethylanilin. Prod. mit etwas A., mehrmals mit W. und verd. HCl verrieben, dann in Bzl. gel. Rückstand mit wenig Ä. gewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet. Krystallpulver, F. 200°, all. in Chlf., ll. in Bzl., Toluol, Eg., schwerer in A., unl. in Ä. Aus Bzl. Verb. mit 1 Mol. Bzl., F. 167°, in Ä. l. Beim Verdunsten aus viel A.



Additionsprod. mit 1 Mol. A. F. 104°, l. in Ä. Chlorierung ergab nur harzige Prodd., einmal wenig Krystalle, F. 235°. — 4-Nitro-2-cyantoluol (vgl. LANDSBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2880; C. 99. I. 47) beim Lösen von o-Tolunitril in 250 ccm konz. H_2SO_4 im Kältemisch u. Zutropfen von 60%ig. Nitriersäure unter

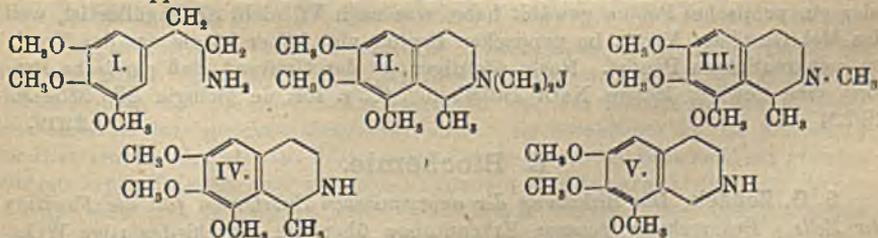
Vermeidung eines Steigens der Temp. über 10° und Rühren, zuletzt noch $\frac{1}{2}$ Stde. ohne Kühlung. — *o*-Cyan-*p*-nitrostilbenädbromid, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$ (Dichlorid, vgl. P. PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2296; C. 1912. II. 601), aus *o*-Cyan-*p*-nitrostilben (VI.) (ULLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2296; C. 1908. II. 588) mit Br in CCl_4 . Aus Eg. Nadeln, F. 195—197°, ll. in Chlf., noch gut in Aceton und Bzl., schwerer in A. u. CCl_4 , swl. in Bzn. Beim Erwärmen mit Pyridin oder K_2CO_3 in 20%ig. alkoh. Lsg. Rückbildung von Cyannitrostilben. Mit Na-Alkoholat nur harzige Prodd. (Helv. chim. Acta 5. 28—59. 1/2. 1922. [28/11. 1921.] Basel, Anstalt f. org. Chem.)

BENARY.

B. Ciusa, *Untersuchungen über Strychnin und Brucin VI.* (V. vgl. CIUSA und VECCHIOTTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 23. II. 480; C. 1915. I. 747.) Die Annahme, daß in dem Tribromderiv. des Isostrychnins 2 Br an eine Doppelbindung addiert sind, das dritte aber für OH eingetreten ist, wird bestätigt durch das Verh. des Isostrychnins gegen HBr und gegen Benzoylchlorid. Erstere Rk. soll später behandelt werden. Isostrychnin liefert in Pyridin mit Benzoylchlorid eine Benzoylverb. (unl. in sd. W.) neben deren Benzoat (l. in sd. W.). — Benzoylverb. des Isostrychnins, $C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln aus A., F. 174°, sl. in Pyridin und Bzl. — Benzoat, $C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot COOH$, H_2O . Nadeln aus W., F. 127°. — Hydrochlorid, $C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, HCl, Nadeln aus W. oder A., F. 219°, wl. in k. W. — Chloroaurat, $C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5HO$, $AuCl_3$ (Soll wohl heißen: $C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, HCl, $AuCl_3$? d. Ref.). Gelbe Nadeln aus A., F. 195°. — Dichromat, $(C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2H_2Cr_2O_7$, rötlichgelbe Nadeln, swl. in k. W. Auch Sulfat u. Nitrat krystallisieren gut und sind zwl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 185—87. [21/10.] 1919.)

POSNER.

Ernst Späth, *Über die Anhaloniumalkaloide. II. Die Konstitution des Pellotins, des Anhalonidins und des Anhalamins.* (I. vgl. Monatshefte f. Chemie 40. 129; C. 1919. III. 434.) Die früher für die drei genannten Alkaloide vermuteten Formeln können nach den Ergebnissen dieser Arbeit nicht mehr aufrecht erhalten werden. Dagegen konnte, ausgehend vom Mezcalin (α -3,4,5-Trimethoxyphenyl- β -aminoäthan) (I.), das Jodmethylat II. synthetisch aufgebaut werden. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem Methylpellotiniodmethylat. Das Methylpellotin ist also 1,2-Dimethyl-6,7,8-trimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III.). Das Pellotin hat also die von HEFFTER ermittelte Zus. $C_{13}H_{19}O_3N$ und besitzt an Stelle einer der 3 Methoxygruppen der Formel III. eine freie OH-Gruppe. Da die Jodmethylate der vollständig methylierten Basen Pellotin und Anhalonidin identisch sind, letzteres aber eine sekundäre Base ist, so hat das Anhalonidin nicht die von HEFFTER angegebene Zus. $C_{13}H_{18}O_3N$, sondern $C_{13}H_{17}O_3N$, und entspricht der Formel IV. des O-Methylanhalonidins, nur daß an Stelle einer CH_3O -Gruppe eine OH-Gruppe vorhanden ist. Für das Anhalamin konnte wiederum durch Synthese des O-Methylderiv. (V.) bewiesen werden, daß es die von HEFFTER bestimmte Zus. $C_{11}H_{15}O_2N$ hat und bis auf den Ersatz einer CH_3O -Gruppe durch eine OH-Gruppe der Formel V. entspricht, also ein Dimethyläther des 6,7,8-Trioxytetrahydroisochinolins ist. Die Stelle der freien OH-Gruppe konnte in allen drei Fällen noch nicht bestimmt werden.



Versuche. Die Oxydation des Pelletins, Äthylpelletins und O-Methylanhalamins, sowie der HOFMANNsche Abbau des Methylpelletiniodmethylats u. Dimethylmezcaliniodmethylats werden untersucht. Die Verss. zeigen, daß das N im Pelletin und Anhalamin cyclisch gebunden sein muß. — *1-Methyl-6,7,8-trimethoxy-3,4-dihydroisochinolin*. Aus α -3,4,5-Trimethoxyphenyl- β -aminoäthan (synthetischem Mezcalin) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Behandeln der Acetylverb. in sd. Toluol mit P_2O_5 . Gelbliche Fl. — *Pikrat*, $C_{19}H_{30}O_{10}N_4$. Krystalle aus A., F. 181 bis 182°. — $(C_{13}H_{17}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Krystalle, bei 199° Dunkelfärbung, F. 200—201° (Zers.). — $C_{18}H_{17}O_3N, HAuCl_4$. Gelbe Krystalle, F. 154—156°. — Liefert in essigsaurer Lsg. mit H_2 bei Ggw. von Pd und Pt *1-Methyl-6,7,8-trimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin* (IV.), Öl. — *Pikrat*, $C_{19}H_{32}O_{10}N_4$. Krystalle aus verd. A., F. 172—173°. — $(C_{13}H_{19}O_3N)_2H_2PtCl_6$, gelber Nd. F. 204—206° bei langsamem, 210—212° bei schnellem Erhitzen (Schwärzung, Schäumen). — $C_{18}H_{19}O_3N, HAuCl_4$. Orangefarbige Krystalle, F. 147—148° (Schäumen). — *Jodmethylat der methylierten Base (Methylpelletiniodmethylat)*, $C_{18}H_{24}O_3NJ$ (II.), Krystalle aus W., F. 226—227°. — *Pikrat*, $C_{21}H_{30}O_{10}N_4$. Gelber, krystallinischer Nd., F. 167—168°. — $C_{18}H_{23}O_3N, HAuCl_4$. Gelbe Krystalle, F. 135—136°. — $(C_{15}H_{23}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Rötlichgelbe Krystalle, F. 216—217° (Schwärzung, Schäumen). — Methylpelletiniodmethylat entsteht auch aus Anhalonidiniodmethylat durch Methylierung. — *N-m-Nitrobenzoylanhalonidin*, $C_{19}H_{30}O_6N_2$. Aus Anhalonidin und m-Nitrobenzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN. Krystalle aus verd. A., F. 207—208°. Liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat u. $NaOCH_3$ in CH_3OH *N-m-Nitrobenzoyl-1-methyl-6,7,8-trimethoxytetrahydrochinolin*, $C_{20}H_{32}O_6N_2$. Krystalle aus Ä., F. 121—122°. Dieselbe Verb. entsteht aus 1-Methyl-6,7,8-trimethoxytetrahydrochinolin und m-Nitrobenzoylchlorid. — *Dimethylanhalaminiodmethylat*, $C_{14}H_{22}O_3NJ$. Aus Anhalamin mit Dimethylsulfat und NaJ. Krystalle aus W., F. 211,5—212,5° (Dunkelfärbung). — *6,7,8-Trimethoxytetrahydroisochinolin* (V.). Aus α -3,4,5-Trimethoxyphenyl- β -aminoäthan (Mezcalin) und Formaldehyd. Öl. — $C_{15}H_{17}O_3N, HCl$. Krystalle aus W. + HCl. Bei langsamem Erhitzen bei 230° Bräunung. F. 242—243°, bei schnellem Erhitzen im evakuierten Röhrchen F. 248—250°, vorher Erweichung. — $C_{15}H_{17}O_3N, HAuCl_4$, orangefarbene Krystalle, F. 139—140° (Aufblähen). — $(C_{15}H_{17}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Hellgelbe Krystalle, bei 201° Bräunung, F. 207—208° (Schwärzung, Aufschäumen). — *Pikrat*, $C_{18}H_{30}O_{10}N_4$. Gelbe Krystalle, F. 184—185°. Liefert mit Dimethylsulfat u. NaJ das oben beschriebene *Dimethylanhalaminiodmethylat*. — *N-m-Nitrobenzoylanhalamin*, $C_{18}H_{28}O_6N_2$. Aus Anhalamin und m-Nitrobenzoylchlorid. Krystalle aus verd. A., F. 175—176°, l. in Alkali. Liefert mit Dimethylsulfat und $NaOCH_3$ in CH_3OH *N-m-Nitrobenzoyl-6,7,8-trimethoxytetrahydrochinolin*, $C_{19}H_{30}O_6N_2$. Krystalle aus A. + W., F. 147—148°. Dieselbe Verb. entsteht auch aus synthetischem 6,7,8-Trimethoxytetrahydrochinolin u. m-Nitrobenzoylchlorid. (Monatshefte f. Chemie 42. 97—115. 3/11. [21/4.] 1921. Wien, I. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Bridel, *Zur Notiz von Doumer über die Wirkung des Peptons auf die Oberflächenspannung des Wassers*. Aus den Angaben von DOUMER (C. r. soc. de biologie 86. 317; C. 1922. I. 875) war nicht zu entnehmen, ob er ein tryptisches oder ein peptisches Pepton gewählt habe, was nach Vf. nicht gleichgültig ist, weil das Mol.-Gew. der Verbb. im peptischen Pepton viel höher ist als das der Verbb. im pankreatischen Pepton. Noch wichtiger ist der Umstand, daß peptische Peptone eine gewisse Menge NaCl enthalten. (C. r. soc. de biologie 86. 335—36. 18/2.*) LEWIN.

E. Biochemie.

S. G. Zondek, *Die Bedeutung der anorganischen Substanzen für die Funktion der Zelle*. Besprechung neuerer Erkenntnisse über die verschiedenartige Wrkg.

anorganischer Ionen auf die Zellfunktionen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **32**, 7—15. Januar. [18/1.*] Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) MANZ.

Martin Jacoby, *Die Fermentbildung in der Zelle*. Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. **5** 1. 184—86. 21/1.) BORINSKI.

Benjamin Moore, *Photosynthetische Prozesse in der Luft, auf dem Lande und in der See in Beziehung zum Ursprung und zur Erhaltung des Lebens auf der Erde*. In dieser „HUGO MÜLLER Lecture“ erörtert Vf. vor allem die Bedeutung des Lichts für die Entstehung und Erhaltung von Leben auf der Erde. Der Hauptinhalt des Vortrags ist eine Zusammenfassung von Arbeiten in den Proceedings of the Royal Society der letzten 10 Jahre. Neu sind die Gedanken des Vfs. über das rasche Werden des Frühlings; eine große Rolle dabei spielt nach Vf. die Durchlässigkeit der Schicht, die über dem sogenannten Chlorophyll liegt, nur für die wirksamen Strahlen des Lichts. (Journ. Chem. Soc. London **119**, 1555—72. Okt. 1921.) SONN.

I. Pflanzenchemie.

P. Leone und E. Angelescu, *Das ätherische Öl von Thymus vulgaris italienischen Ursprungs*. Die Pflanzen wurden Juli 1920 in Terracina, Monte S. Stefano (Provinz Rom) gesammelt und ergaben bei der Wasserdampfdest. eine Ausbeute von 1,06%. Das Öl enthält 38% Phenole und zwar ausschließlich Thymol, 19% freie Alkohole, die wahrscheinlich größtenteils aus Borneol und Linalool bestehen, 18% Cymol u. sehr geringe Mengen von Estern u. freien Säuren. (Gazz. chim. ital. **51**. II. 391—95. Dezember [Oktober] 1921. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

P. Leone und E. Angelescu, *Das ätherische Öl von Satureja montana italienischen Ursprungs*. Die Pflanzen wurden vor der Blüte Juni 1920 in Massa d'Albe (Provinz Aquila) gesammelt und ergaben bei der Wasserdampfdest. eine Ausbeute von 0,69%. Das Öl enthält als Phenol Carvacrol (28%) und kleine Mengen Ester (1,58%) und nicht identifizierte Alkohole (10%). Der größere Teil der KW-stoffe besteht aus Cymol (27%) und Dipenten (14%). (Gazz. chim. ital. **51**. II. 388—90. Dezember [Oktober] 1921. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Geoffrey Currey, *Über den Farbstoff der roten Rose*. Das Anthocyan der Blumenblätter der roten Rose erwies sich als identisch mit Cyanin, seine Menge beträgt 9—10%, bezogen auf das Trockengewicht. In den Blumenblättern selbst findet es sich als Oxoniumsalz. Die Pflanze enthält außerdem in sehr geringen Mengen als Saftpigment ein gelbes Glucosid, das durch Red. ein Anthocyan liefert. Vielleicht wird es sich als ein Glucosid des Quercetins herausstellen, womit die Hypothese gestützt würde, daß die Anthocyane in der Natur durch Red. des Flavonols entstehen. Die hier untersuchte, in Australien gezüchtete Rose („George Dickson“) hat denselben Farbstoff wie die von WILLSTÄTTER untersuchte „Rosa Gallica“ aus Europa. Hydrolyse mit 20% ig. HCl ergab metallisch glänzende Nadeln von Cyaninchlorid analog den von WILLSTÄTTER dargestellten. Bei der Darst. des gelben Saftpigments beobachtete Vf. eine sehr schnell eintretende dunkle Verfärbung der alkal. Lsg., was er auf die Ggw. von Tanninsubstanzen zurückführt. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **93**. 194—97. 1/3. 1922. [12/8. 1921.]) LEWIN.

Georges Tanret, *Über die chemische Zusammensetzung des Mutterkornes von Diss und Hafer*. Das Mutterkorn des Diss (*Ampelodesmos tenax* Linck) und des Hafers enthält die gleichen wirksamen Stoffe wie das Mutterkorn des Roggens, aber nicht in dem gleichen Mengenverhältnis. Im besonderen ist das Mutterkorn des Diss arm an Ergotin, 0,10 g rohes Ergotin pro kg, bestehend aus gleichen Mengen kristallisiertem und amorphem Ergotin (Hydroergotin oder Ergotoxin). Aus dem Mutterkorn des Hafers konnte dagegen eine größere Menge Ergotin extrahiert werden, 1,8 g rohes Ergotin mit 0,8 g kristallisiertem Ergotin.

Es enthält daher mehr von dieser Substanz, als gewöhnlich in dem Mutterkorn des Roggens gefunden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 827—30. 20/3.*) BERJU.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Gabriel Bertrand und Arthur Compton, *Einfluß der Temperatur auf die Tätigkeit der Salicinase*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 294; C. 1922. I. 50.) Wie für die Amygdalase u. Amygdalinase (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 548; C. 1921. III. 44) zeigen Vf. auch für die Salicinase, daß die optimale Temp. keine Konstante ist, sondern abhängig ist von der Länge der Zeit, während der das Ferment wirksam ist. Sie ist um so höher, je kürzer die Einwirkungsdauer ist. Die Höchsttemp. schwankt ebenfalls und kann um so höher sein, als sie kürzere Zeit auf das Ferment wirkt. (Ann. Inst. Pasteur. 35. 702—12. Nov. 1921. Paris.) SCHM.

G. Bredemann, *Beiträge zur Kenntnis der Hanfnessel (Urtica dioica) als Faserpflanze. III. Untersuchungen über den Nährstoffgehalt und das Nährstoffbedürfnis der Nesselpflanze*. (Vgl. Faserforschung I. 26; C. 1921. III. 684.) Mittlere Zus. der Hanfnessel (%) der Sandfreien Trockensubstanz. Ganze Nesselpflanze.

	N	Asche	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	SiO ₂	Cl
erstjährig . .	3,072	12,360	2,655	4 070	0 653	0,681	0,559	0,792	0,836
zweijährig . .	1,532	8,613	1,947	2,570	0,500	0,431	0,339	0,438	0,706

Eine n. Durchschnittsernte von Nessel 2400 kg, Lein 3300 kg, russischem Hanf 3800 kg und hochwuchsigem Hanf 6000 kg würde dem Boden pro ha an den wichtigsten Nährstoffen folgende Mengen (kg) entziehen.

	N	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅
Nessel	30,69	41,33	52,41	8,96
Lein	33,52	34,99	25,05	18,07
Hanf, russischer	31,96	24,37	59,80	20,21
Hanf, hochwuchsig	16,35	33,32	101,72	12,70

(Mitt. des Forschungsinst. Sorau des Verb. Deutscher Leinen-Industrieller 2. 138. 1921. Berlin; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 416—18. Ref. RICHTER) BERJU.

Antoine Kozlowski, *Bildung des roten Pigments von Beta vulgaris durch Oxydation der Chromogene*. Man stellt die Chromogene dar, indem man die fein geschnittenen Wurzeln mit 95%ig. A. maceriert, sie zweimal mit Ä. ausfällt und wieder mit A. und dann mit Pb-Acetat löst und wieder mit Ä. fällt. Die Chromogene von Beta vulgaris sind braun und amorph, die von Beta maritima weiße Nadeln und Plättchen; sie ähneln den Saponinen, haben bitteren Geschmack, in reinem oder leicht angesäuertem W. geben sie reichlich und lang sich haltenden Schaum, rote Blutkörperchen entfärben sie rasch, lösen sie aber nicht vollkommen auf. FEHLINGSche Lsg. reduzieren sie nur nach Hydrolyse mit 3%ig. H₂SO₄ bei 120°, sind unl. in A. und Ä., die von Beta maritima swl. in W. Reduziert man sie mit Zn und HCl oder Na-Amalgam, so erhält man eine bräunliche Farbe. Oxydiert man sie mit 65%ig. H₂SO₄ und etwas MnO₂, so erhält man nacheinander gelbe, bräunliche, rosa, rote und schließlich Purpur- und violette Farben. Diese haben bei der weißen Runkelrübe dasselbe spektroskopische Verhalten wie die rote Farbe der roten Runkelrübe. Daraus schließt Vf., daß sich in der Natur die roten Farbstoffe aus den weißen durch Oxydation bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 855—57. 7/11.* 1921.) SCHMIDT.

St. Jonesco, *Bildung des Anthocyans in den Blüten von Cobocea scandens auf Kosten präexistierender Glucoside*. Aus den ungefärbten Blüten von Cobocea scandens hat Vf. ein alkoh. Extrakt hergestellt und in diesem zum Teil direkt durch

Fällen mit Pb-Acetat oder Fällen mit A., lösen in kochendem A. und Ausfällen mit neutralem Pb-Acetat die Glucoside bestimmt. Er findet auf 100 g frische Substanz: 0,564 g, auf 100 g trockne: 7,735 g, bei gefärbten Blüten: 0,395 bzw. 7,891 g Glucoside. ROSÉ hat dagegen in den ungefärbten Blüten keine Glucoside gefunden. Durch Oxydation hat Vf. nach der Methode von KOZLOWSKI das leicht braun gefärbte Pigment in ein rotviolettet verwandeln können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 850—52. 7/11.* 1921.)

SCHMIDT.

Raoul Combes, *Die Bildung der Anthocyanfarbstoffe*. Vf. weist nach, daß die von JONESCO (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 426. 850. 1006; C. 1921. III. 1326 u. vorst. Ref. C. 1922. I. 48. 759) den Anthocyanen zugeschriebenen Eigenschaften nicht diesen, sondern den Phlobatanninen zukommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 240—42. 23/1.*)

SCHMIDT.

G. Ciamician (†) und A. Galizzi, *Über das Verhalten einiger organischer Substanzen in den Pflanzen*. XIV. (XIII. vgl. CIAMICIAN und RAVENNA, Gazz. chim. ital. 51. I. 200; C. 1921. III. 792.) Die Beobachtungen der vorigen Arbeit wurden an einigen neuen Beispielen bestätigt gefunden. So ist *Dimethylharnsäure* etwas schädlicher für die Pflanzen und gleichzeitig etwas beständiger gegen enzymatische Oxydation (bei Ggw. von Spinatbrei) als *Harnsäure*. *Anilin*, *Acetanilid* u. *Methylacetanilid* nehmen in dieser Reihenfolge an Giftigkeit und an Enzymbeständigkeit zu. Ähnlich verhalten sich *Salicylsäure*, *Salicylsäuremethylester* und *m-Kresylsäure*. *Pyrrrolcarbonsäure* ist beständiger als *Dimethylpyrrroldicarbonsäure*; beide sind unschädlich, aber die methylierte Verb. ist leichter oxydabel als die Grundsubstanz. *Tetrahydrophthalsäure* ist als hydrierte Substanz weniger beständig und weniger giftig als Phtalsäure. Wie der Vergleich von *Anilin* und *Naphthylamin* und von *Pyridin* mit *Chinolin* zeigt, bedingen kondensierte Kerne größere Giftigkeit. *Guanidin* ist beständiger und giftiger als *Harnstoff*. Hier, wie beim *Eugenol*, *Guaiacol* und *Brenzcatechin* ist die Analogie nicht durchführbar. Das unschädliche *Vanillin* wird fast völlig zerstört, während *Benzylalkohol* sehr beständig ist. Die Unters. zeigt, daß die Einw. organischer Verbb. auf Pflanzen nicht nur durch die Alkylierung der OH-, NH₂- und NH-Gruppen bestimmt wird, sondern auch an andere Konstitutionsunterschiede gebunden ist. In diesem Falle sind nicht immer die giftigeren Verbb. auch widerstandsfähiger gegen Oxydation.

Die Unters. einiger *Glucoside* ergab, daß diese von vegetabilischen Enzymen leichter oxydiert werden als die in ihnen enthaltenen aromatischen Verbb. Untersucht wurden *Emulsin*, *Amygdalin* und *Salicin*. *Tannin* ist widerstandsfähiger als das sehr leicht oxydierbare *Pyrogallol*. Es war früher gefolgert worden, daß, wenn die Grundstoffe unschädlich sind und normalerweise in den Pflanzen vorkommen, auch deren Derivv. nicht giftig wirken. Damit schienen nicht übereinzustimmen die mit *Xanthin* und *Ammoniak* gemachten Erfahrungen. Erneute Verss. haben aber gezeigt, daß auch diese beiden Grundstoffe nicht unschädlich sind. Die Ester der *Ozalsäure* und *Bernsteinsäure* wirken schädlicher, als deren Salze; erstere sind giftiger als letztere. Bei den einwertigen Alkoholen vermindert sich, wie bei den Aminen, die Wrkg. mit steigender Anzahl der C-Atome in der n. Kette, mit Ausnahme von CH₂OH, der am wenigsten schädlich ist. *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol* sind giftiger als die n. Isomeren. Die Wirksamkeit nimmt bei gleichem Alkylrest in der Reihenfolge R-CH₂-NH₂ > R-CH₂-OH > R-CHO > R-COOH ab, wie durch Unters. einiger Aldehyde festgestellt wurde. Ketone sind im Gegensatz zu den Aldehyden unwirksam. *Oxysäuren* zeigten gegen einfache Säuren keine bemerkenswerten Unterschiede. Ungesätt. Säuren wirken giftiger als die entsprechenden gesätt. Säuren. (Gazz. chim. ital. 52. I. 3—20. Januar 1922. [Oktober 1921.] Bologna, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

René Legroux und Georges Ellava, *Über eine Flüssigkeit, in der sich eine*

Anzahl gezüchteter Bakterien unverändert erhält. Setzt man zu 100 ccm physiologischer NaCl-Lsg. 0,6–0,7 ccm Serum, so hält sich *Bacillus anthracoides* unverändert und ohne Vermehrung darin. Für *Staphylococcus aureus* and *Vibrio cholerae* gibt man zu demselben Zweck zu 100 ccm physiologischer NaCl-Lsg. 1,9–2,0 ccm Erythrocytenextrakt, der durch 15 Min. lange Maceration bei 80° aus Pferdeerythrocyten hergestellt wird. (Ann. Inst. Pasteur 35. 713–17. Nov. 1921. Paris.)

SCHMIDT.

A. Borrel, A. de Conlon, L. Boez und J. Quimand, Über einen synthetischen Nährboden für die Kultur des Tuberkelbacillus. Die Zus. des Nährbodens ist wie folgt: KHSO_4 0,25 g, KH_2PO_4 0,5 g, MgSO_4 0,25 g, NaNO_3 1,0 g, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 g, Asparagin 4,5 g, Glucose 5,0 g, Mannit 5,0 g, Glycerin 20,0 g, K-Silicat 0,02 g, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,03 g, dest. W. 1000,0 g. Dieser Nährboden hat $P_{\text{H}} = 6,9$, was dem optimalen P_{H} für Tuberkelbacillenkulturen entspricht. Das Wachstumsoptimum des humanen Tuberkelbacillus liegt bei höherem P_{H} als das des bovinen Tuberkelbacillus. (C. r. soc. de biologie 86. 388–90. 18/2. [10/2.*] Straßburg, Inst. d'Hygiène.)

LEWIN.

Maurice Piettre und Germano de Souza, I. Saure Medien für die Isolierung von Pilzen. II. Isolierung von Hefen in sauren Medien. I. In Kulturen von Erde nimmt das Wachstum der Bakterien unter Säurezusatz ab, während gleichzeitig die Pilze wachsen. Man kann auf diese Weise durch Zusatz von Säure (Citronensäure) die Pilze von den Bakterien bequem trennen. Citronensäure ist vorzuziehen, weil sie gleichzeitig ein Nährsubstrat für die Pilze abgibt.

II. Mittels der Methode der Ansäuerung gelingt es, Hefepilze aus Böden und pflanzlichen Substraten zu isolieren. Im Gegensatz zu den Pilzen scheinen Hefen die Citronensäure nicht anzugreifen. Letztere scheint nur die Hydrolyse des Zuckers zu fördern. Man wird also auch H_2SO_4 , H_3PO_4 oder HCl in relativ hohen Konz. wählen können. (C. r. soc. de biologie 86. 336–37. 338–40. 18/2.* Rio de Janeiro, Inst. Biol.)

LEWIN.

A. Fernbach und M. Schoen, Die Brenstraubensäure bei der alkoholischen Gärung. Polemik gegen NEUBERG und Mitarbeiter (vgl. KERB und ZECKENDORF, Biochem. Ztschr. 122. 307; C. 1922. I. 288 und v. GRAB, Biochem. Ztschr. 123. 69; C. 1922. I. 761). Neues experimentelles Material wird nicht gebracht. (C. r. soc. de biologie 86. 15–18. 7/1.*)

OHLE.

Bruno Lange und Erich Lange, Die Reaktion des tuberkulösen Organismus auf intracutane Verimpfung säurefester Saprophyten und deren Tuberkuline. Bei tuberkulösen Meerschweinchen bedarf es zur Auslösung typischer Intracutanrkk. verhältnismäßig großer Dosen, sowohl der lebenden säurefesten saprophytischen Vollbakterien wie der aus diesen hergestellten Tuberkuline. Dagegen wirken diese beim tuberkulösen Menschen zum Teil in recht schwachen, manchmal sogar in annähernd gleichen Konz. wie das Alttuberkulin. Im Gegensatz zur Intracutanprüfung ergab die PIRQUETSche Rk. ein deutliches Mißverhältnis zwischen Alttuberkulin und einem zum Vergleich benutzten Saprophytentuberkulin. Wesentliche Unterschiede in der Wrkg. von W.-Bacillen-, Schilddrüsen-, Timothee-Tuberkulinen wurden nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 248–49. 23/2. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“; SOMMERfeld, Tuberkulosekrankenh. Waldhaus Charlottenburg.)

BORINSKI.

Besson und de Lavergne, Über die Anwendung des Phänomens von Theobald und Dorothea Smith in der Differenzierung der verschiedenen Rassen von Paratyphus B. Durch TH. und D. E. SMITH (Journ. Gen. Physiol. 3. 21; C. 1921. I. 331) war eine hemmende Wrkg. der Paratyphusbacillen auf die durch Colibacillen hervorgerufene Milchsäuregärung nachgewiesen worden. Vff. stellen auf Grund dieses

Phänomens Differenzierungsvers. an, nach deren Ausfall die Identität von B. sui-pestifer mit dem AERTRYCHSchen Bacillus und die Verschiedenheit beider vom SCHOTTMÜLLERSchen bestätigt erscheint. (C. r. soc. de biologie 86. 357—58. 18/2.* Val de Grâce, Lab. Bactériol.) LEWIN.

3. Tierchemie.

S. Schmidt-Nielsen, *Zoomarinsäure*. Die Tranfettsäure $C_{18}H_{30}O_2$ wird in Referaten der Arbeiten des Vff. und seiner Schüler häufig fälschlich *Zoomargarinsäure* genannt, während sie von HENRIK BULL, der sie zuerst im Dorschlebertran entdeckte, *Zoomarinsäure* genannt wurde. Sie kommt allgemein bei Meerestieren vor. F. 1°. — Im Heringsöl wie in anderen marinen Fetten findet sich eine ungesätt. Säure der Zus. $C_{18}H_{30}O_2$. Ob diese Säure identisch mit der *Clupanodonsäure* von TSUJIMOTO ist, steht noch nicht fest. Es liegt kein Grund vor, den letzteren Namen für andere Säuren zu benutzen, wie es in Referaten für die Säure $C_{20}H_{30}O_2$ geschehen ist. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 54. 14/2. [18/1.] Trondhjem, Inst. f. techn.-org. Chemie a. d. Technischen Hochschule.) FONROBERT.

Thor Lexow, *Dornhai*tran. Aus einem frisch gefangenen Dornhai (*Acanthias vulgaris* Kisso) wurde aus der Leber im hohen Vakuum der Tran in einer Ausbeute von 11,2% des Körpergewichtes bei 60° ausgeschmolzen. Unter CO_2 filtriert, war der Tran fast wasserhell, von schwachem, nicht unangenehem Geruch. Bei 15° schied sich bei längerem Stehen etwas Stearin aus. D.¹⁵₁₆ 0, 9125; SZ. 0,0; VZ. 156,4; Jodzahl nach WIJS 110,1; Unverseifbares 12,31%; Fettsäuren 79,28%; Glycerin 8,18%. Die gereinigten Fettsäuren waren rein weiß; F. 27,8°; SZ. 177,8; VZ. 189,5; Mittleres Mol.-Gew. 296,1; Lactonmenge, als Stearolacton berechnet, 5,88% der Fettsäuren. Das Unverseifbare ist eine halb feste Kristallm.; Jodzahl nach WIJS 72,9; F. unscharf bei etwa 85°, Tropfpunkt 61,3°. Die M. gibt die Cholesterinrk. nach HAGER u. SALKOWSKI, hat aber eine unter 100° schm. Acetylverb. Anscheinend sind keine stark ungesätt. höheren Alkohole oder KW-stoffe vorhanden. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 59—60. 21/2. Melbo, Chem. Lab.) FONROBERT.

4. Tierphysiologie.

C. Shearer, *Über die Oxydationsvorgänge im Echinodermenei während der Befruchtung*. Gegenüber den früheren einschlägigen Unterss. von WARBURG, LOEB, WASTENEYS bedeuten vorliegende Vers. insofern einen Fortschritt, als die Benutzung eines besonderen Typs des BANCROFTSchen Differentialmanometers zum ersten Male die Messung des Gaswechsels direkt während des Eindringens des Spermas in das Ei gestattete. Untersucht wurden Eier und Sperma von *Echinus microtuberculatus*. Es fand sich, daß schon innerhalb der 1. Minute nach erfolgter Befruchtung eine Steigerung des O_2 -Verbrauchs in den Eiern eintrat, und zwar ist eine Erhöhung des Gaswechsels um mehr als 8000% noch vor dem Eindringen des Spermatozoons in das Ei, also bei bloßem Kontakt mit der Eimembran, zu beobachten. Die CO_2 -Abgabe steht im Verhältnis zur O_2 -Aufnahme. Bei den späteren Stadien der Befruchtung erfolgt keine weitere Steigerung des O_2 -Verbrauchs. Der Oxydationsprozeß ist bei Eiern während der Befruchtung höher als in den Zellen irgend eines Körpergewebes. Die Keimzellen von *Echinus miliaris* enthalten erhebliche Mengen des Dipeptids *Glutathion* in der reduzierten (SH-)Form. Eine Minute nach der Befruchtung zeigt sich eine Zunahme des Dipeptids. In unreifen Eiern scheint dieser Körper zu fehlen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 93. 213—29. 1/3. 1922. [15/11. 1921.]) LEWIN.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, *Eine Kritik von Experi-*

menten mit Kostaätzen, die von fettlöslichem Vitamin frei sind. Abweichungen in den Ergebnissen der Fütterungsverss. können durch Vorhandensein geringer Mengen von fettl. Vitamin in als frei davon geltenden Stoffen, wie Speck, Casein usw. bedingt sein. Es scheint, daß Extraktion von Stärke, Eiweißstoffen usw. mit absol. A. die Ergebnisse verschärft. (Journ. Biol. Chem. 45. 277—88. Jan. 1921. [13/11. 1920.] New Haven, YALE Univ.) SPIEGEL.

Samson Wright, *Eine Untersuchung der Zusammenwirkung roher Kuhmilch und Orangensaftes als antiscorbutischer Stoffe*. Wenn Meerschweinchen rohe Kuhmilch und Orangensaft zusammen verabreicht werden, so sind die Mengen, die erforderlich sind, um die Tiere vor dem Auftreten eines Scorbutus zu schützen, geringer, als wenn nur einer diese Stoffe allein gegeben wird. Es scheint, als ob eine Mischung von antiscorbutischen Stoffen wirksamer ist, als die entsprechenden Mengen jedes einzelnen Stoffes allein. Die Lymphgewebe scheinen beim experimentellen Scorbut nicht wesentlich verändert zu werden. (Biochemical Journ. 15. 695—702. [17/10.] 1921. Middlesex, Hospital, Physiol. Lab.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung*. XI. Mitteilung. *Versuche an Tauben*. (X. ABDERHALDEN u. WERTHEIMER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 192. 174; C. 1922. I. 425.) Die Zugabe von Hefe allein bei Fehlen jeder sonstigen Nahrung vermag Tauben nicht vor dem Körpergewichtsverlust zu schützen, veranlaßt sogar durch Steigerung des Zellstoffwechsels eine beschleunigte Abnahme des Körpergewichtes. Die verabreichte Hefe ist also nicht durch die Zufuhr bekannter Nahrungstoffe wirksam. Auf 120° erwärmte Hefe ist bei Hungertauben ohne Wrkg. auf die Körpergewichtsabnahme, vermag auch geschliffenem Reis zugesetzt die alimentäre Dystrophie nicht zu verhindern. Die unbekanntenen wirksamen Stoffe der Hefe sind also *thermolabil*. Durch Auskochen von Hefe mit Chlf., A., Aceton, W. verliert die Hefe ihren Einfluß auf den Stoffwechsel nicht. Bei niederer Temp. hergestellte Trockenhefe erwies sich auch nach jahrelanger Aufbewahrung als wirksam. — Von der Wrkg. der sog. „*Nutramine*“ wird ein Bild entworfen, darauf gegründet, daß diese Stoffe in bisher noch unbekannter Weise Fermentvorgänge beeinflussen und zwar beschleunigen. Vom tierischen Organismus können sie wahrscheinlich nicht gebildet und auch nur in geringem Maße gespeichert werden. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 193. 329—54. 9/2. 1922. [20/9. 1921.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung*. XII. Mitteilung. *Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten des Gewichtes und des Wassergehaltes von einzelnen Organen bei Tauben, die normal ernährt wurden, bzw. ausschließlich geschliffenen Reis mit und ohne Hefezusatz erhielten, bzw. vollständig hungerten*. (XI. vgl. PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 193. 329; vorst. Ref.) Ein spezifisches Verhalten in der Gewichtsabnahme und im W.-Gehalt der einzelnen Organe bei an alimentärer Dystrophie erkrankten Tauben und bei solchen, die mit geschliffenem Reis und Hefe ernährt wurden, war nicht feststellbar. Die quergestreifte Muskulatur zeigt die größte Gewichtsabnahme, sehr groß war der Gewichtsverlust beim Darmkanal, weniger bei Magen, Leber und Pankreas, die aber mit der Dauer der Versuche stark abnehmen; das Gehirn hält sein Gewicht aufrecht, annähernd auch Herz, Lunge und Nieren. Aus den Zahlen gewinnt man den Eindruck, als ob es sich bei den an alimentärer Dystrophie erkrankten Tieren, bzw. den lange Zeit hindurch mit geschliffenem Reis und Hefe ernährten Tieren um einen protrahierten Hungerzustand handelt. Dieser Hungerzustand ist offenbar darauf zurückzuführen, daß trotz Zufuhr von Nahrung deren Verwendung infolge ungenügender Anwesenheit von Nutraminen eine ungenügende ist. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 193. 355—58. 9/2. 1922. [21/9. 1921.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Franz Hofmeister, *Studien über qualitative Unterernährung. I. Die Rattenberiberi*. An B-Vitaminen freie Kost bewirkt bei jungen, sonst ausreichend ernährten Ratten Krankheitssymptome, die auf zentrale, nervöse Störungen deuten. Das pathologisch-anatomische Bild entspricht nicht einer Polyneuritis, sondern eher einer „hämorrhagischen Encephalitis“, wie sie bei der chronischen Vergiftung mit A., Pb und As-Präparaten gelegentlich beobachtet wird. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß Unterernährung und chronische Vergiftung, obgleich kausal verschieden, doch zu gleichartigen Störungen in der Koordination der cellulären Vorgänge und zu denselben anatomischen Veränderungen führen können. (Klin. Wchschr. 1. 522—23. 11/3. Würzburg, Patholog. Inst.)

BORINSKI.

K. Miyadera, *Experimentelle Untersuchung über den Einfluß des Radiothorium auf den Stoffwechsel*. Die einmalige Injektion einer großen Radiothormenge in die Blutbahn ruft eine allmählich sich ausbildende Stoffwechselstörung hervor, die dadurch charakterisiert ist, daß die gesamte N-Ausscheidung in Harn + Kot, wie insbesondere auch die Harnsäureausscheidung, langsam vergrößert wird, was auf einen verstärkten Eiweißzerfall bezw. auf einen geringeren N-Ansatz hinweist. Parallel hierzu geht eine Steigerung der Oxydation. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 252—53. 23/2. Berlin, Patholog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Karl Peyrer, *Der Hämolyseversuch als Kriterium für Infiltratbildung von Pharmacia*. Bei der Unters. zahlreicher Mittel, die für subcutane Injektionen bestimmt sind, wurde übereinstimmend beobachtet, daß Substanzen, die zur Infiltratbildung neigten, auch in vitro Hämolyse zeigten. Eine Ausnahme bildete das Salvaran. Es wird auf die Bedeutung des Hämolyseversuches, besonders für die Herstellung neuer pharmakologischer Präparate hingewiesen, da er mit Wahrscheinlichkeit erkennen läßt, ob ein Präparat subcutan gegeben zur Infiltratbildung führen dürfte oder nicht. (Wien. klin. Wchschr. 35. 222/23. 9/3. Graz, Univ.-Kinderklin.)

BORINSKI.

H. G. Barbour und J. B. Herrmann, *Die Beziehung von Glucose und Wasser im Blut zur antipyretischen Wirkung von Arzneistoffen*. Na-Salicylat, Antipyrin und Chinin subcutan appliziert, Acetylsalicylsäure per os gegeben, erzeugen sowohl bei gesunden wie bei fiebernden Hunden eine Erhöhung der Blutzuckerkonz. Führt man die Glucosebest. nach der Methode von BENEDICT aus, so beträgt die Erhöhung bei den Salicylaten 25—50%, nach der Methode von FOLIN und WU erhält man niedrigere Werte. Antipyrin wirkt deutlich schwächer, Chinin stärker als die Salicylate. Parallel mit der Erhöhung der Blutzuckerkonz. geht eine erhebliche Vermehrung des Wassergehalts des Blutes. So vermindern Gaben von Acetylsalicylsäure die Körpertemp. der fiebernden Menschen um 0,2—1,2° und den Hämoglobingehalt des Blutes um 6—13%. Bei den fiebernden Tieren war der Aschengehalt des Blutes etwas vermindert und bleibt es auch nach der Injektion von Na-Salicylat. — Fieber wurde durch Injektion von 0,1—0,5 ccm pro kg Colivaccine erzeugt. Das Antipyreticum wurde 16 Stdn. später verabreicht. — Bei gesunden Tieren wurde durch das Antipyreticum häufig leichte Temperaturerhöhung erzeugt, diese war dann von einer Bluteindickung begleitet. Die Hydrämie ist also das Mittel, durch welches das Antipyreticum die Erniedrigung der erhöhten Körpertemp. bewirkt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 165—83. Okt. [2/5.] 1921. Yale Univ. School of Med.)

SCHMIDT.

Richard Wagner, *Über intracutane Injektion abgestufter H-Ionenkonzentrationen*. (Beitrag zur Frage des physiologischen Indifferenzpunktes in der menschlichen Haut.) Bei Injektionen von abgestuften H-Ionenkonz. mittels Boratmischungen liegt der Indifferenzpunkt auf der Haut (d. h. der Punkt, in dem die Rk. mit der durch physiologische NaCl-Lsg. erzeugten übereinstimmt) auf der alkalischen Seite, bei

Injektionen von Phosphatgemischen auf der sauren Seite. Der erstere Indifferenzpunkt ergibt sich bei hypertotonischer, der letztere bei hypotonischer Konz. Verss. zeigten, daß hypertotonische NaCl-Lsg. durch OH-Ionen, hypotonische NaCl-Lsg. hingegen durch H-Ionen in ihrer Wrkg. gemildert werden kann. (Klin. Wchschr. 1. 511—13. 11/3. Wien, Univ.-Kinderklin.)

BORINSKI.

A. Hink, *Zur Würdigung des Mallebreins (Solutio Aluminiumi chlorici)*. Besprechung des Mallebreins auf Grund der vorhandenen Literatur und kurze Mitteilung eigener günstiger Erfahrungen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 141—43. 16/3. Freiburg i. Br.)

BORINSKI.

L. Panisset und J. Verge, *Über die gerinnungshemmende Wirkung des Novarsenobenzols auf das Blut verschiedener Species von Haustieren*. Nach intravenöser Injektion von 25 cg Novarsenobenzol bleibt das Blut eines Hundes 24 Stdn. ungeronnen. Die therapeutische Dosis des Novarsenobenzols beträgt für Hunde 15—30 cg. In vitro wirkt Zusatz von 1 cg Novarsenobenzol auf 100 g Blut noch nicht gerinnungshemmend bei Esel-, Rinder- und Hammelblut, 2 cg aber verzögern die Gerinnung, 10 cg hemmen sie vollständig. Hält man das Blut aber 1 Stde. im Thermostaten bei 37°, so tritt doch Gerinnung ein. Zusatz von 50 cg auf 100 g Blut bedingt in jedem Falle vollständige Hemmung. (C. r. soc. de biologie 86. 487—88. 4/3. [20/2.*] Alfort, Ecole vét.)

LEWIN.

Marcelle Lapique und Miette Nattan-Larrier, *Über die Wirkung des Adrenalins auf Muskelregbarkeit und Ermüdung*. Verss. mit Adrenalin-Clin ergaben bei Skelettmuskeln und am Herzmuskel des Frosches Herabsetzung der Chronaxie. Die durch Ermüdung bedingte Steigerung der Chronaxie wird ebenfalls durch Adrenalin herabgesetzt. (C. r. soc. de biologie 86. 474—76. 4/3.* Lab. physiol. de la Sorbonne.)

LEWIN.

Pietro Saccardi, *Pyrrol und Melanurie*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. II. 85—89. [11/8.] 1919. Camerino, Chem. Inst. d. Univ. — C. 1920. III. 422.) Po.

W. Koskowski, *Die Wirkung des Histamins auf die Sekretion des Magensaftes bei Tauben*. Injiziert man Tauben intravenös Histamin, oder bringt die Substanz direkt in den Schnabel, in den Kropf oder in den Magen, so ist es ohne Einfluß auf die Magensaftsekretion. Dagegen wirkt es, subcutan oder intramuskulär injiziert, bei gleichen Dosen 30—40mal stärker, als wenn man es direkt in den Darm bringt. Dieselbe Wrkg. wie bei subcutaner Anwendung erhält man, wenn man dieselbe Menge Histamin in einigen Tropfen physiologischer NaCl-Lsg. löst und in die Haut einreibt. Vom Blut wird Histamin weder in vitro noch in vivo verändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 247—48. 23/1.*)

SCHMIDT.

Henri Fredericq und Louis Mélon, *Die Xanthinderivate als lähmende Sympathicusgifte*. Coffein wirkt lähmend auf den Sympathicus. Auch Diuretin setzt die Erregbarkeit des Sympathicus herab. Ebenso bewirkt Agurin auf Grund seines Gehalts an Theobromin eine Senkung der Sympathicuserregbarkeit. Beim synthetischen Dimethylxanthin, Theocin, stieß die Unterss. auf Schwierigkeiten wegen der großen Giftigkeit dieser Verb. Jedenfalls zeigten verschiedene methylierte Xanthinderiv. in übereinstimmender Weise die lähmende Wrkg. auf den Sympathicus. (C. r. soc. de biologie 86. 506—8. 4/3. [25/2.*] Liège, Inst. de Physiol.) LE.

R. Stintzing, *Über parenterale Behandlung mit unspezifischen Eiweißkörpern*. Zusammenfassender Bericht über die bisherigen Erfahrungen mit sterilisierter Milch, Ophthalmosan, Caseosan, Aolan, Xifalmilch, ferner über die Eiweißmischpräparate: Kollargol, Yatrenkasein. Die bisherigen Erfahrungen mit der Proteinkörpertherapie lassen noch kein abschließendes Urteil zu. (Münch. med. Wchschr. 69. 229—30. 17/2.)

BORINSKI.

Karl Böwing, *Gynergen, ein neues Mittel zur Bekämpfung der Atonia uteri*. Empfehlung von Gynergen (Herst.: Chem. Fabrik vorm. SANDOZ-Basel, bezw. Fabrik

pharmazeut. Präparate FRITZ AUGSBERGER, Nürnberg). Das Präparat stellt das von STOLL aus dem Mutterkorn isolierte *Ergotamin* dar. (Münch. med. Wchschr. 69. 266—68. 24/2. Würzburg, Univ.-Frauen-Klin.)

BORINSKI.

Bornemann, *Über die tödliche Dosis des Semen Ricini bei Pferden*. Pferde nehmen Ricinussamen verschieden gern auf. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen das Ricin ist sehr verschieden. 2,5 g Semen Ricini können in 20 Stdn. zum Tode führen, während 69,0 g mitunter reaktionslos ertragen werden und auch 112,5 g nicht immer tödlich wirken. Eine einmalige Dosis von 2,5 g Sem. Ricin. führte regelmäßig nach 2—12 Stdn. zu Krankheitserscheinungen, bestehend in Pulserhöhung und Appetitstörung, und in einem Falle zum Tode. Die tödliche Dosis schwankt sehr. Sie liegt über 0,3 g. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 123—27. 11/3. Wernigerode.)

BORINSKI.

Jacques Parisot und Pierre Simonin, *Über Lokalreaktionen bei Inoculation von Autovaccinen*. In der Pathogenese stärkerer Lokalrkk. spielen zunächst gewisse toxische Prodd. eine Rolle, welche den phagocytären Schutz beeinträchtigen, wie *Leukocidine* und *Aggressine*. Sodann kommt eine Rk. zustande, die etwa der negativen Phase von WRIGHT entspricht, schließlich eine lokale Anaphylaxie. (C. r. soc. de biologie 86. 400—2. 18/2. [14/2.*] Nancy, Lab. de pathol. exp. de la Faculté de Méd.)

LEWIN.

Haggney, *Novasurol als Diureticum*. Novasurol hat sich als diuretisches Mittel bei allen Herzaffektionen bewährt. Gegenindikation: Nierenerkrankungen. (Med. Klinik 1922. 14/3. Berlin, St. Hedwigskrankenb. Sep. v. Vf.)

BORINSKI.

C. Baohem, *Albertan, ein neues Antiseptikum*. Albertan (Herst.: Chem.-pharmaz. Fabriken ALBERT & LOHMANN, Fahr a. Rh.), eine Verb. von Al und Phenolalkoholen, ist als ein Aluminiumpolyphenylat aufzufassen mit einem Gehalt von 8% Al. Es ist ein graugelbes, in allen Lösungsmitteln unl., geruchloses Pulver von hohem Absorptionsvermögen. Seine bakterizide, bezw. entwicklungshemmende Wrgk. ist gering. Das Präparat bewirkt rasche Verschorfung und Epithelisierung. — Zur Behandlung von Darmerkrankungen hat die Firma ein *Albertan-Wismut* mit 29% Bi hergestellt. (Münch. med. Wchschr. 69. 312. 3/3. Bonn, Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Heinrich Ludwig, *Zur Argochromtherapie der Gonorrhoe*. Intravenöse Injektionen von Argochrom haben sich bei verschiedenen Fällen von gonorrhoeischen Komplikationen gut bewährt. (Wien. med. Wchschr. 72. 538—39. 18/3. Wien, RUDOLF-Stiftung.)

BORINSKI.

Oskar Brann, *Zur Behandlung der Oxyuriasis (Wurmkrankheit)*. Empfehlung von *Butolan* in Verb. mit HgCl (am 4. oder 5. Tag) und täglichen Kalkw.-Klystieren. (Med. Klinik 1922. 14/3. Sep. v. Vf.)

BORINSKI.

E. Galewsky, *Meine Erfahrungen mit Neosilbersalvarsannatrium*. Günstige Beurteilung von Neosilbersalvaran, dessen Wirksamkeit erheblich besser ist als die des Neosalvarsans. (Münch. med. Wchschr. 69. 352—53. 10/3. Dresden.)

Bo.

G. L. Dreyfus, *Neosilbersalvaran bei Neurolyues*. Neosilbersalvaran verbindet die chemotherapeutischen Vorzüge des Silbersalvarsans mit der leichten Löslichkeit und guten Verträglichkeit des Neosalvarsans, ohne dessen Oxydierbarkeit und geringere Wirksamkeit aufzuweisen. (Münch. med. Wchschr. 69. 268/69. 24/2. Frankfurt a. M., Städt. Krankenh. Sandhof.)

BORINSKI.

Julius Heller, *Ist das Quecksilber ein symptomatisches Heilmittel oder beeinflusst es den Verlauf der Syphilis?* Auf Grund statistischer Unterss. gelangt Vf. zu dem Urteil, daß entgegen der Ansicht von LESSER Hg nicht nur ein symptomatisches Heilmittel ist, sondern auch den Verlauf der Krankheit günstig beeinflusst. (Klin. Wchschr. 1. 519—22. 11/3. Charlottenburg.)

BORINSKI.

P. Wolff, *Kritisches Sammelreferat über neuere Ergebnisse der Chemie und Pharmakologie der Digitalis*. Besprechung und Bewertung der Digitalisdroge, ihrer Zubereitungen und der gebräuchlichsten Handelspräparate. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 306. 3/3. Berlin.) BORINSKI.

Ernst Stettner, *Über Jodprophylaxe bei Grippe*. Darreichung von *Dijodyl-Riedel* hat sich bei Erwachsenen und Kleinkindern als vorbeugendes Mittel gegen Grippe gut bewährt. Bei Säuglingen wurde eine Schutzwrkg. nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 69. 306. 3/3. Erlangen, Univ.-Kinderklin.) BORINSKI.

Joachim Kuhle, *Terpentinöl und Terpichin bei der Behandlung von Schweißdrüsenabszessen in der Achselhöhle*. Es wird eine einfache, leicht ausführbare Behandlungsmethode der Schweißdrüsenabszesse mittels intraglutäaler Terpichineinspritzungen beschrieben. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 293—94. 3/3. Danzig, Städt. Krankenh.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Simon Flexner und Harold L. Amoss, *Eine natürliche Grundlage für die Epidemiologie*. An Mäusen, die mit *Bacillus typhi murium* infiziert waren, konnten Vff. die Bewegungen der Epidemie gut beobachten. Zehnmal wurde nach dem Erlöschen der Epidemie durch Zufuhr neuen noch nicht durchseuchten Materials diese frisch angefacht. Der Charakter der Kurve war immer derselbe, nur die Höhe der einzelnen Wellen, ausgedrückt in % Mortalität, schwankte. Sterblichkeit und Anzahl der Bazillensträger standen gewöhnlich im umgekehrten Verhältnis zu einander. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 319—22. Nov. [26/4.*] 1921. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

B. Morpurgo, *Über die Folgen der Nephrektomie bei ungleichen paarweis vereinigten Mäusen*. Bei Mäusen, die nach Art der siamesischen Zwillinge vereinigt waren, gelingt die totale Nephrektomie nur bei dem stärkeren der vereinigten Tiere unter ausreichender Kompensation. Der stärkere Teil kann die Kompensation auch mit einer Niere zustande bringen. Zeichen renaler Insuffizienz zeigen sich nur bei der vollständig nephrektomierten Maus. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5]. 30. II. 13—18. [14/7.] 1921. Turin, Ist. Patol. dell' Univ.) LEWIN.

P.-L. Violle, *Über den Ausscheidungsrythmus der Chloride im Verlaufe der hydropigenen Nephritiden*. Bei der hydropigenen Nephritis mit beträchtlicher Cl-Retention ist die NaCl-Ausscheidung unabhängig von W.-Stoffwechsel konstant. Erst wenn die Niere wieder anfängt, für Chloride durchlässig zu werden, machen sich Schwankungen in der täglichen Cl-Ausscheidung bemerkbar. (C. r. soc. de biologie 86. 362—63. 18/2. Inst. d'Hydrologie.) LEWIN.

Richard Stephan, *Über die Funktion der Nebennierenrinde*. Das Inkret der Nebennierenrinde beeinflußt durch Hormone und in antagonistischer Weise die Funktion der Milz und wahrscheinlich auch die Zelltätigkeit des gesamten Organismus. Hyperfunktion des Rindenparenchyms bedingt Hypofunktion des Milzgewebes, welche sich klinisch durch Polyglobulie, serologisch durch Verminderung der Fermentkonzentration im Serum geltend macht. (Münch. med. Wchschr. 69. 339—42. 10/3. Frankfurt a. M., St. Marienkrankenh.) BORINSKI.

N. Takahashi, *Untersuchungen über die tonisierenden und trophischen Funktionen des Sympathicus*. Meerschweinchen wurde z. T. einseitig, z. T. auf beiden Seiten der Grenzstrang des Sympathicus im Bereiche des Lumbal- bzw. des Sakralgebietes extirpiert, die Tiere nach einiger Zeit getötet und die Entw. der Organe auf der operierten und nicht operierten Seite miteinander oder mit denen nicht operierter Kontrolltiere verglichen. Niere, Nebenniere, Muskulatur, Arterien und Skeletteile wurden in ihrer Massenentw. in keiner Weise beeinflußt, dagegen

zeigten die männlichen Keimdrüsen auf der Seite des extirpierten Bauchsympathicus eine ausgesprochene Hypoplasie. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 193. 322—28. 9/2. 1922. [24/10. 1921.] Zürich, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Hans Krisch, *Die Luminalebehandlung motorischer und psychischer Erregung.* Die Empfindlichkeit verschiedener Individuen gegen Luminal ist stark schwankend. Bei einzelnen Patienten führen schon kleine Dosen zu Hauterscheinungen. Schwere toxische Wrkgg. wurden nicht beobachtet. Bei Depressionszuständen hat es sich gut bewährt. (Klin. Wchschr. 1. 518—19. 11/3. Greifswald, Psychiatr. und Nervenklin.) BORINSKI.

Hans Lion, *Über den Nachweis der peripherischen Strychninwirkung auf den N. acusticus und über die allgemeine Wirkung des Strychnins auf die Sinnesfunktion des Hörens.* Strychnin kann nicht nur auf den zentralen Verlauf des Nervus acusticus, sondern auch auf dessen peripherischen Teil seine pharmakologische Wrkg. ausüben. Es wirkt auf das Gehör im Sinne einer leichteren Anspruchsfähigkeit. Eine Verschiebung der Tonskala über die n. Grenzen hinaus scheint nicht stattzufinden. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 255—56. 23/2. Frankfurt a. M., Univ.-Ohrenklin.) BORINSKI.

M. Katzenstein und Fr. Schulz, *Erfahrungen mit Rivanol, insbesondere über seine Verwendung bei diffuser Peritonitis.* Bericht über günstige Erfahrungen mit Rivanol bei der Antisepsis der Bauchhöhle. In gewissen Fällen z. B. bei Nierenextirpationen geschwächter Kranker ist jedoch Vorsicht geboten. (Klin. Wchschr. 1. 513—15. 11/3. Berlin, Krankenh. im Friedrichshain.) BORINSKI.

Karl Stern, *Die Behandlung des Ekzems mit Vaccine unter besonderer Berücksichtigung der Maststaphylokokkenvaccine Staphar.* Bericht über gute Heilerfolge mit Staphar. (Münch. med. Wchschr. 69. 233—34. 17/2. Fürth.) BORINSKI.

R. Schelcher, *Erfahrungen mit dem Krätzemittel „Catamin“.* Bericht über gute Erfahrungen mit Catamin-RIEDEL, einer Salbe mit 10% Zn und 5% S in feinsten Verteilung. (Münch. med. Wchschr. 69. 270. 24/2. Dresden, Kinderpoliklin.) BORINSKI.

W. Böhme, *Haut- und Tuberkuloseimmunität. (Zugleich ein Beitrag zur Frage der aktiven Tuberkuloseimmunisierung.)* Zusammenfassender Vortrag über Erfahrungen mit der Hautimpfung nach PONNDORF. (Münch. med. Wchschr. 69. 306—08. 3/3. Dresden, Sächs. Serumwerk.) BORINSKI.

Friedrich Binawanger, *Über Einwirkung der Kohlensäure auf den Blutzucker im Organismus.* CO₂-Beimischung zur Atmungsluft führt bei Kaninchen, Katzen und Hunden zu einer Hyperglykämie. Bei Kaninchen erhöht aber ein CO₂-Gehalt bis zu 14% selbst bei 5½ Stdn. dauernder Atmung den Blutzuckerspiegel nicht, erst von 20% CO₂ in der Atmungsluft ab treten regelmäßig bedeutende Steigerungen auf. Dagegen genügen bei Katzen schon 7% CO₂ in der Luft, um den Blutzuckerspiegel in einigen Minuten erheblich zu steigern. Die Art der Ernährung ist dabei ohne Einfluß, da auch längere Zeit mit rein pflanzlicher Kost ernährte Katzen sofort mit Erhöhung des Blutzuckerspiegels auf eine Konz. von CO₂ reagieren, die bei Kaninchen ohne Wrkg. ist. — Herabsetzung der CO₂-Spannung durch forcierte Atmung beim Menschen (Akapnie) beeinflusst den Blutzuckerspiegel nicht. Nach Durchschneidung des N. splanchnicus oder des Rückenmarks oder nach Ausschaltung des Truncus vago-sympathicus, ebenso nach Entfernung beider Nebennieren und der Bauchspeicheldrüse war die Steigerung des Blutzuckers durch CO₂-Atmung bei Katzen ebenfalls noch nachweisbar. Auf Säurewrkg. kann die CO₂-Hyperglykämie auch nicht beruhen, da sie sich durch Alkali nicht unterdrücken läßt. Wahrscheinlich ist die CO₂-Hyperglykämie auf eine allgemeine Zellschädigung zurückzuführen, da regelmäßig mit der Hyperglykämie ein beträcht-

liches Absinken der Körpertemp. festzustellen war. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 193. 296—312. 9/2. 1922. [6/10. 1921.] Frankfurt a. M., Biol. Inst.) ARON.

G. Etienne und M. Verain, *Über die Verteilung des Harnstoffs im Blute*. In zahlreichen Verss. fanden Vff. niemals Übereinstimmung im Harnstoffgehalt des Blutes und des Blutkuchens, sogar recht erhebliche Differenzen. Bald enthält das Serum, bald der Blutkuchen mehr Harnstoff. Die Summe beider Harnstoffwerte entspricht dem Harnstoffgehalt des hämolysierten Blutes. Je nach der kürzeren oder längeren Berührungsdauer zwischen Blutkörperchen und Plasma schwankt der Harnstoffgehalt beider Blutbestandteile. Für Unterss. an Fll., die Blutkörperchen enthalten, empfehlen Vff. Zusatz von Trichloressigsäure, damit nicht aus den lebenden Blutkörperchen Harnstoff zu Verlust geht. (C. r. soc. de biologie 86. 394—95. 18/2. [14/2.*] Nancy.) LEWIN.

Richard Stephan, *Über das Wesen des Gerinnungsfermentes*. Nach den meisten Gerinnungstheorien wird die extravasale Blutgerinnung durch das sogenannte Gerinnungsferment verursacht. In früheren Arbeiten war festgestellt worden, daß alle Seren ein tryptisches Ferment enthalten, dessen Wirkungsmöglichkeit aber unter n. Umständen intravasal und im Reagenzglas durch einen in seinem Wesen noch nicht völlig aufgeklärten kolloidalen Aufbau des Serums gesperrt ist. Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß das Gerinnungsferment und das tryptische Ferment identisch sind. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für die Diagnostik und Therapie sowie für die ABDERHALDENSche Lehre von den Abwehrfermenten wird hingewiesen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 282—84. 4/3. Frankfurt a. M., St. Marienkrankenh.) BORINSKI.

Franz Pothe, *Die Beschaffenheit des Blutes räudekranker Pferde vor und nach der Behandlung*. Bei räudekranken Pferden findet sich je nach der Schwere der Erkrankung stets eine Verminderung der roten und eine Zunahme der weißen Blutkörperchen. Die Zunahme der Leukocyten erstreckt sich besonders auf die Lymphocyten, während die Neutrophilen abnehmen. Nach der Begasung mit SO₂ zeigte sich bei den meisten Pferden eine Zunahme der roten und weißen Blutkörperchen, die von den Leukocyten ganz besonders die Neutrophilen betraf, während die Lymphocyten einen Rückgang aufwiesen. Bei kachektischen Pferden machten sich diese Veränderungen gleichfalls bemerkbar. Die übrigen Leukocyten lassen eine regelmäßige Veränderung ihrer Zahl im Blutbilde nicht erkennen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 128—29. 11/3. Hannover, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) BORINSKI.

M. S. Vagliano, *Leukocytenreaktionen nach Impfung mit Tuberkelbacillen*. Bei Kaninchen nehmen die Leukocyten nach Impfung mit abgetöteten Tuberkelbacillen konstant bis zum 30.—40. Tage zu. Nach Impfung mit lebenden Bacillen steigt die Zahl bis zum 10.—20. Tage, bleibt unter Schwankungen auf dieser Höhe und erreicht nach 2—3 Monaten die Norm. Nach Impfung mit sensibilisierten Stämmen steigt bei Injektion abgetöteter Bakterien die Leukocytenzahl nicht, bei lebenden erst nach 10 Tagen progressiv. In den ersten 24 Stdn. sieht man beide Male unternormale Werte. Nach Injektion abgetöteter Bakterien fallen die Lymphocyten in 24—72 Stdn., sind am 8.—12. Tage n. Gegen den 12. Tag bei positiver Fixationsrk. steigen sie. Nach Impfung mit abgetöteten Bacillen schwanken die Lymphocytenzahlen stark. (C. r. soc. de biologie 85. 1130—32. 17/12.* 1921. Paris, Inst. PASTEUR.) MÜLLER.

S. Judd Lewis, *Über die ultravioletten Absorptionsspektren und das Drehungsvermögen der Proteine von Blutseren*. (Vgl. RAMSAY, Proc. Royal Soc. London Serie B 89. 327; C. 1917. I. 1116.) Bzgl. der Methodik verweist Vf. auf sein früher (Journ. Chem. Soc. London 115. 312; C. 1919. IV. 859.) beschriebenes Spektrophotometer. Nach der früheren Feststellung, daß die Absorptionsstreifen von Serum

fast ausschließlich auf Rechnung der in ihm enthaltenen Proteine kommen, untersucht Vf. nun, wie weit Albumin, Pseudoglobulin und Euglobulin in gleicher oder abweichender Weise ultraviolettes Licht absorbieren. In der Beindarst. der Proteine benutzt Vf. zur Fällung als einziges Reagens $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Es erwies sich als notwendig, mit großen Quantitäten Serum (2 Liter) zu arbeiten. Der Albuminnd. wurde in ca. 16%ig. wss. Lsg. gebracht, anfangs wiederholt ausgefällt unter Anwendung von besonders umkrystallisiertem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bei den folgenden Fällungen noch unter Zusatz von ganz geringen Mengen Essigsäure. In ähnlicher Weise wurden die Globuline dargestellt. Das optische Drehungsvermögen der Globuline ist, im Gegensatz zu dem des Albumins, wahrscheinlich spezifisch, doch zeigen sich Abweichungen, die bei der Reinheit des Präparats im chemischen Sinne auf die Ggw. optischer Isomeren hinzudeuten scheinen. Pseudoglobulin und Euglobulin von Menschenserum haben andere Drehungsvermögen als die von Pferdeserum.

Die Ergebnisse der spektrophotometrischen Unters. wurden als Absorptionskurven dargestellt, bei denen die Extinktionskoeffizienten als Ordinaten, die Wellenlängen als Abszissen dienten. Die Absorptionskurve von Pseudoglobulin ist konstant und zeigt Übereinstimmung für Menschen- und Pferdeserum. Euglobulin liefert in der Absorptionskurve einen von der Pseudoglobulinkurve erheblich abweichenden Extinktionskoeffizienten. Die Unterschiede zwischen Euglobulin und Pseudoglobulin scheinen nicht auf Verschiedenheiten in der molekularen Struktur zu beruhen. Die Absorptionskurven für Pferde- und Menschen-Albumin zeigen Übereinstimmung, nur bestehen gewisse quantitative Unterschiede, die Vf. auf den Einfluß einer aliphatischen Aminosäure etwa oder auf ein Polypeptid zurückführt. Auf eine gemeinsame Amplitude bezogen, weisen alle Kurven große Übereinstimmung auf, was auf eine analoge Konst. bei all diesen Proteinen hindeutet, doch auf eine variable Konz. der aktiven Gruppe. Die Absorptionsstreifen für die Proteine des Pferdeserums sind etwas breiter als die für Menschenserum. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 93. 178—94. 1/3. 1922. [29/4. 1921.]) LEWIN.

J. Forssman, *Der Einfluß des Äthers auf die Antikörper*. (C. r. soc. de biologie 85. 828; C. 1922. I. 222.) Beim Erwärmen auf 56° in Ggw. von Ä. werden *Hämolyse* zerstört, *Agglutinine* nicht. Immunantikörper verhalten sich wie normale. In Serum sind die Ergebnisse schwankend, offenbar infolge Ggw. schwankender Mengen von kolloiden Schutzstoffen. Auf Ggw. solcher wird auch die Tatsache zurückgeführt, daß mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o. dgl. gefällte Antikörper nicht die Beeinflussbarkeit zeigen, die bei den mit Essigsäure und dest. W. gefällten hervortritt. (C. r. soc. de biologie 86. 495—97. 4/3. [20/2.*] Lund, Pathol. Inst. d. Univ.) SE.

Isamu Uyeno, *Über die katalytische Wirkung der Komponenten des hämolytischen Komplements*. Mittelstück und dritte Komponente wirken katalytisch, sind daher als Fermente anzusprechen. Das Endstück wirkt nicht als Katalysator und vermag sogar die katalytische Wrkg. des Gesamtkomplements zu verdecken, ist aber vielleicht ein Aktivator. (Japan. med. world 1. 11—14. 1921. Mukden, South Manchuria med. coll.; Ber. ges. Physiol. 11. 349—50. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Josef Reitstötter, *Kolloidchemische Kennzeichnung der einzelnen Eiweißfraktionen von Seren*. Zur Differenzierung der Eiweißfraktionen wählt Vf. als am zweckmäßigsten die Best. der Goldzahl und der sensibilibisierenden Wrkg. de Eiweißhydrosole auf ein $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol. Die U-Zahl ist nicht recht brauchbar, ebensowenig die Kongorubinzahl nach WO. OSTWALD. Vf. schildert ausführlich Reinigung und Fraktionierung der Hydrosole. Aus einer Tabelle über die Goldzahl der Eiweißfraktionen einer Reihe verschiedener Seren ist zu ersehen, daß die Goldzahl wohl charakteristisch für die Fraktionen ist, nicht aber für die spezifischen Antitoxine. Den Antikörpern kommt keine Schutzwrgk. zu. Bei Best. des Verhältnisses der Albumine zu den Globulinen fand Vf., daß einzelne Seren keine Albumine enthalten,

wie es scheint, Seren von hochfiebernden Tieren. Von der Art des Tieres wird die Goldzahl nicht beeinflußt, sie ist auch nicht abhängig von der spezifischen Art der Seren. Dagegen zeigt sich ausgesprochene Abhängigkeit vom Verhältnis der Albumine zu den Globulinen. Tetanus-, Rotlauf-, Dysenterie- und Geflügelcholera-Seren, welche keine Albumine enthielten, schützen etwa zehnmal so gut wie die anderen Seren, besser als Gelatine. Den Euglobulinen kommt die größte Schutzwrkg. zu. Für diagnostische Zwecke läßt sich die Goldzahl nicht verwerten. Die Euglobuline enthalten einen noch unbekanntem Stoff, der nicht die Eigenschaften eines Schutzkolloids aufweist, somit die Schutzwrkg. der Euglobulinfraktion herabsetzt. Schließlich wurde durch Best. der Eisenzahl die sensibilisierende Wrkg. der Eiweißfraktionen festgestellt, und es zeigte sich, daß den spezifischen Antikörpern eine elektrische Ladung zukommt, und zwar eine größere negative als den Paraglobulinen. Man kann auf diese Weise Paraglobuline antitoxischer Seren von anderen unterscheiden. Ihrer sensibilisierenden Wrkg. nach stehen die Eiweißfraktionen in der Größenordnung: Albumine > antitoxische Paraglobuline > n. Paraglobuline; nach der Goldzahl geordnet: Albumine < Paraglobuline < Euglobuline. Ist die Umschlagszahl GANNS von der Zahl der basischen N-Gruppen im Molekül abhängig, so müssen wohl die Albumine eine längere Kette von Aminogruppen enthalten als die Paraglobuline. Die spezifischen Antikörper werden wohl in ihrem Molekül mindestens eine NH₂-Gruppe mehr enthalten als die Eiweißkörper der n. Paraglobuline. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 29—34. 1/3. [9/1.]) LEWIN.

A. Drzewina und G. Bohn, *Immunisierung von Convoluta gegen die Wirkung von Kaliumchlorid durch viel stärkere als die sofort tödliche Mengen dieses Salzes.* Bringt man *Convoluta* in eine auf das 20 fache verd. Lsg. von Meerwasser, welche 74,6 g KCl im Liter enthält, so sterben sie sofort unter Cytolyse ab. Bringt man sie aber in die unverd. Lsg., so werden sie sofort gelähmt und bleiben unbeweglich, es tritt aber keine Cytolyse auf. Läßt man sie 5 Min. in dieser konz. Lsg. und bringt sie nun in die auf das 20-fache verd. Lsg., so werden sie wieder frisch, nehmen ihre Bewegungen auf und vertragen die Wrkg. dieser für sie sonst giftigen Lsg. Es gelingt auf diese Weise also, *Convoluta* gegen eine tödlich wirkende Dosis von KCl durch eine 20-mal so starke Lsg. zu immunisieren. (C. r. soc. de biologie 86. 252—54. 4/2.)* ARON.

F. Marino, *Über die Immunisierung des Meerschweinchens gegen Milzbrand und über die Frage der Milzbrandimmunität.* Der Milzbrandbacillus wird auf zuckerhaltigen Nährböden abgeschwächt. Durch Behandlung mit dem so abgeschwächten Erreger werden Meerschweinchen gegen den auf Fleischbouillon gezüchteten Milzbrandbacillus nicht immun. Nach mehrfacher Injektion des virulenten oder abgeschwächten Milzbrandvirus in die Venen oder in Organe wird das Tier nicht immun gegen die subcutan injizierten Bacillen und umgekehrt. (C. r. soc. de biologie 86. 342—43. 18/2.) LEWIN.

G. P. Alivisatos, *Die Schutzimpfung gegen Lyssa durch das mit Äther behandelte Virus fixe.* Die gewöhnlichen, für n. Verhältnisse ausreichenden Schutzimpfungsverfahren gegen Lyssa sind oft unfähig, die unter schweren Bedingungen erfolgte Infektion zu verhindern und den Organismus gegen die Krankheit zu immunisieren. Dagegen ist das durch Ä. behandelte Virus fixe (Hirn) in hohen Dosen für den Menschen unschädlich und immunisiert gegen Lyssa, wenn die Einw. des Ä. nicht länger als 72—84 Stdn. dauert und von Beginn der Behandlung in hohen Dosen einverleibt wird. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 295—96. 3/3. Nisch [Serbien], Bakteriolog. u. Antirab. Inst.) BORINSKI.

René van Saecghem, *Über die Serotherapie der Trypanosomiasis bei Tieren.* In Verss. an Ziegen mit *Trypanosoma Ruandae* stellte Vf. fest, daß infizierte Tiere

durch das Serum der an Trypanosomiasis erkrankten Tiere geheilt werden können. (C. r. soc. de biologie 86. 515—16. 4/3. [25/2.*] Ruanda, Inst. vét.) LEWIN.

P. Brodin und P. Huchet, *Eine neue antianaphylaktische Substanz, Formaldehydnatriumhyposulfit*. Ebenso wie NaCl (RICHEL, BRODIN und SAINT-GIBONS, C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 9; C. 1919. III. 939), wie Na₂S₂O₄ und wie Na₂CO₃ die Heftigkeit des anaphylaktischen Shocks vermindern, ist es auch bei der Kombination von Formaldehyd und Na₂S₂O₄ der Fall, was an Meerschweinchen und Hunden experimentell nachgewiesen wird. Die Blutk. wie Senkung des Blutdrucks, Ungerinnbarkeit, Leukopenie treten trotzdem alle auf, nur die Eindickung des Blutes fehlt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 865—67. 7/11.* 1921.) SCHMIDT.

A. Lanzenberg und Léon Képinow, *Schilddrüse und Anaphylaxie*. Wird Meerschweinchen die Schilddrüse vollkommen entfernt, so kann man bei ihnen keinen anaphylaktischen Shock auslösen. Sensibilisiert man dagegen die Tiere zuerst und führt dann die Operation aus, so gehen sie nach der 2. Injektion unter den typischen Symptomen zugrunde. (C. r. soc. de biologie 86. 204—6. 28/1.* Paris, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

René van Sacghem, *Anaphylaxie bei Überimmunisierung von Kälbern gegen Rinderpest*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 12; C. 1921. IV. 616.) Bei der Immunisierung gegen Rinderpest durch Bluttransfusion muß das Tier mindestens 6 Monate zuvor immunisiert sein. Nach einigen Wochen erfolgt immer Anaphylaxie, die oft tödlich wirkt. Wenn man das Blut direkt aus der Vene unter die Haut transfundiert, tritt Anaphylaxie nie ein. — Durch 5—10 ccm Ä. intravenös kann man den anaphylaktischen Shock heilen. (C. r. soc. de biologie 85. 1105—6. 10/12. [3/12.*] 1921. Ruanda.) MÜLLER.

Endre Makai, *Über Anaphylaxieerscheinungen nach Serieninjektionen artfremden Serums. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Saisonkrankheiten*. CZERNY u. ELIASBERG (Mtsschr. f. Kinderhkd. 1920. Nr. 1) haben über Erfolge der Proteinkörpertherapie bei abgemagerten, kachektischen, tuberkulösen Kindern berichtet. Anaphylaktische Wrkgg. haben sie dadurch vermieden, daß sie täglich 1/2—2 ccm des von ihnen verwendeten n. Pferdeserums einspritzten. Vf. hat das Verf. nachgeprüft und kommt zu dem Ergebnis, daß sich auf diese Weise anaphylaktische Störungen nicht vermeiden lassen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 257—58. 23/2. Budapest, ungar. Staatskinderasyl.) BOBINSKI.

P. Mendeleeff, *Über die Beziehungen zwischen den cytotoxischen und anaphylaktischen Eigenschaften der Sera mit ihrem Gehalt an freien Wasserstoffionen*. Zellkulturen nach CARREL in frischem Serum zeigen kein Wachstum mehr, wenn dem Serum Agar zugesetzt wird. Als Ursache findet Vf. die erhöhte [H⁺] des mit Agar versetzten Serums, welche der des anaphylaktischen Serums entspricht. Ein zweiter Zusatz von Agar bringt das Serum dem isoelektrischen Punkt der Proteine nahe, ein dritter bringt es auf seine Acidität. Es besteht ein strenger Parallelismus zwischen der [H⁺] der Sera, ihrer anaphylaktischen Wrkg. und ihrer Wrkg. auf Zellkulturen in vitro. (C. r. soc. de biologie 86. 504—6. 4/3. [25/2.*] Brüssel.) LEW.

Fritz Passini, *Über den Abbau der Gallenfarbstoffe durch streng anaerobisch wachsende, fäulnisserregende Darmbakterien*. Die fäulnisserregenden anaeroben Darmbakterien bauen in kurzer Zeit das Biliverdin und Bilirubin ab. Es läßt sich aber nicht nachweisen, daß aus denselben Urobilinogen bzw. Urobilin entsteht. Die Veränderungen an dem Gallenfarbstoffe können teilweise schon durch Fermente, welche diese Anaerobier bilden, hervorgerufen werden. Die Anwesenheit von Zucker in den Kulturen typischer Fäulnisreger behindert nicht das Schwinden der Gallenfarbstoffe, während die in zuckerhaltigen Nährsubstraten vorwiegend Gärung hervorrufoenden Arten der Anaerobier bei ihrem Wachstum keinen Einfluß auf den Gallenfarbstoff auszuüben vermögen. Infolgedessen kann man bzgl. der Vorgänge

im Darm annehmen, daß in denjenigen Partien, in welchen bei Anwesenheit von gärungsfähigem Material die gärungserregenden Anaerobier vorwiegend tätig sind, die Gallenfarbstoffe nicht verändert werden, daß aber in den tieferen Regionen bei vorherrschenden Fäulnisvorgängen Biliverdin u. Bilirubin schwinden oder vielleicht in ein noch unbekanntes Prod. umgewandelt werden. (Wien. klin. Wchschr. 35. 217—19. 9/3.)

BORINSKI.

W. Arnoldi und R. Ronbitschek, *Die Wirkung des Karlsbader Wassers und Salzes auf Zuckerkrankte, beurteilt nach einer neuen Auffassung über den Diabetes.* ARNOLDI hat angenommen, daß die Hyperglykämie Folge einer Störung im Zuckerttransport durch das Blut ist, die auf einer Störung des Elektrolytgleichgewichts beruht. Beobachtungen an Zuckerkranken ergaben, daß das Karlsbader W. den Blutzuckerspiegel meist erheblich zum Absinken bringt. Vf. erklären sich diese Tatsache damit, daß die Resultante zwischen Zuckerrückfluß zum Blute und Abfluß in die Gewebe beeinflußt wird. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 250—51. 23/2. Berlin, II. Med. Univ.-Klin. d. Charité.)

BORINSKI.

Walter Thörner, *Diabetes insipidus nach Trauma, erfolgreich mit Pituglandol behandelt.* Ein durch eine schwere Kopfverletzung verursachter Fall von Diabetes insipidus wurde durch reichliche Pituglandolzufuhr günstig beeinflusst, während die übrigen Krankheitserscheinungen, vor allem des Stoffwechsels, bestehen blieben. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 280—82. 3/3. Bonn.)

BORINSKI.

W. Denis, Warren R. Sisson und Martha Aldrich, *Eine Studie über die auf die Zusammensetzung der Milch durch Beibringung gewisser anorganischer und organischer Stoffe ausgeübte Wirkung.* (Vgl. WARREN und SISSON, Journ. Biol. Chem. 46. 483; C. 1921. III. 384.) Nach innerlicher Darreichung von Harnstoff nimmt dieser schnell sowohl im Blute wie in der Milch zu. Nach Verfütterung von CaCl_2 nimmt dagegen der Ca-Gehalt der Milch nicht, der Cl-Gehalt nicht regelmäßig zu, ersterer auch nicht nach intravenöser Zufuhr des Salzes. Während das erste Ergebnis die Annahme stützt, daß bei Änderung der Zus. des Blutes sich auch diejenige der Milch ändert, ist das zweite wohl so zu erklären, daß der Ca-Überschuß unmittelbar durch Darm und Niere ausgeschieden wird. (Journ. Biol. Chem. 50. 315—22. Febr. 1922. [21/11. 1921.] New Orleans, Tulane Univ. med. school Boston, Massachusetts Gen. Hospital.)

SPIEGEL.

J. V. Lafarga, *Über die Reaktion des Speichels und ihren möglichen Einfluß auf die Zahnaries.* Speichel hat $\text{P}_H = 6.8-7$. Des Morgens ist er sauer, nach den Mahlzeiten mehr alkal. Er hat Puffereigenschaft, die, ebenso wie P_H , nach Anregung der Speichelsekretion schwankt. Reichliche Speichelsekretion bedingt höhere Alkalinität und stärkere Pufferwrkg. Säuren erhöhen die Menge, P_H und die Pufferwrkg. des Speichels, ebenso Alkalien, doch in geringerem Grade. Zucker, Chinin, NaCl beeinflussen P_H und Pufferwrkg. nicht. Bei Entstehung der Zahnaries scheint Speichel keine Rolle zu spielen. (C. r. soc. de biologie 86. 412—14. 18/2. 1922. [18/11.* 1921.] Buenos Aires, Inst. bactériol.; Inst. de Physiol.)

LEWIN.

Stanislao Fabrís, *Das Cholesterin in der Cerebrospinalflüssigkeit.* Bei n. Kindern fand Vf. nach GRIGAUTS Verf. immer Werte von 0,01%, bei Hydrocephalus absol. Fehlen, bei tuberkulöser Meningitis Vermehrung des Cholesterins. (Pediatria 29. 1057—64. 1921. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 322. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

G. Truffaut und N. Bezssonoff, *Über die Energieschwankungen von Clostridium Pastorianum als Stickstoffbinder.* Sät man Clostridium Pastorianum auf Erde, die durch Erhitzen auf 75° oder 100° oder durch Behandeln mit CaS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1319; C. 1921. III. 488) sterilisiert ist, so erhält man mehr gebundenen N als mit unbehandelter Erde und die stärkere Erhitzung liefert

fast die doppelte Menge als die schwächere. Auch wenn man die Erde mit CaS mischt, 6,66 g pro kg erhält man mehr gebundenen N, als wenn man *Clostridium* in gewöhnlicher Erde kultiviert. Diese Eigenschaft ist aber nicht erblich. Daß in der Erde ein der Entw. schädliches Agens zu sein scheint, geht auch aus Überimpfungsverss. in künstliche Kulturen hervor. Wenn man sie nämlich in Verd. von annähernd 1/100000 überträgt, so erhält man die günstigsten Entwicklungsverhältnisse, schwächere Verdd. erzeugen geringeres Wachstum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 868—70. 7/11.* 1921.)

SCHMIDT.

Bernhard A. Keen, *Die Verdampfung von Wasser aus dem Boden. II. Einfluß von Bodenart und Düngerbehandlung.* Die Menge W., die der Boden über konz. H_2SO_4 verliert, ist abhängig von der Lehmmenge und der organischen Substanz in ihm. Im mit Stalldünger behandelten Boden ist die Verdunstung am langsamsten, im mit künstlichem Dünger schneller als bei ungedüngtem. In Sandboden sind die Unterschiede von gedüngtem und ungedüngtem Boden nur gering. (Journ. of agric. science 11. 432—40. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 296—97. Ref. GARTENSCHLÄGER.)

SPIEGEL.

Norman M. Comber, *Die Ausflockung von Böden. II.* (I. vgl. Journ. of agric. science 10. 425; C. 1921. III. 683.) Eingehende Verss. an Tonsuspensionen aus Londoner Böden bzgl. der fällenden Eigenschaften von kolloidem $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, AlCl_3 u. FeCl_3 bei verschiedenen Konz. und Zusatzzeiten. Mineralsäuren von gleicher Konz., wie AlCl_3 im Fällungsoptimum, wirkten viel schwächer. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ flockt besser als neutrale Ca-Salze, durch Einleiten von CO_2 wird die Fällung rückgängig gemacht. OH^- -Zusatz erhöht die fällende Wrkg. von Ca^{++} , wenn jener Zusatz vorher erfolgt, durch peptisierende Wrkg. auf die Kieselsäurehülle der Tonteilchen, bei gleichzeitigem oder späterem Zusatz lediglich durch Herst. der erforderlichen alkal. Rk. In hohen Verdünnungen scheint dagegen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ direkt suspendierend zu wirken. In neutralen und sauren Medien wirkt Ca^{++} auf den Kern der Tonteilchen, in alkal. hauptsächlich auf die hydrophile Oberfläche. Das abnorme Verh. gegenüber OH^- wird um so ausgesprochener sein, je kleiner die Teilchen sind, je größer also das Verhältnis der emulsoiden SiO_2 -Oberfläche zum Tonkern ist. (Journ. of agric. science 11. 450—71. 1921. Leeds, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 259—61. Ref. NEUMANN.)

SPIEGEL.

Hugo Fischer, *Zur Kritik der Kohlensäuredüngung.* (Vgl. Angew. Botanik 3. 129; C. 1921. III. 974.) Erwidern auf die kritischen Bemerkungen RIPPPELS (Landw. Ztg. 70. 7; C. 1921. III. 78) gelegentlich der Besprechung des Buches „Kohlensäure und Pflanzen“. Die bei Gefäßverss. erhaltenen Mehrerträge werden in hervorragendem Maße durch die den Pflanzen zur Verfügung stehende größere CO_2 -Menge bedingt, und auch andere Kulturbedingungen sind bei Gefäßverss. günstiger gestaltet als bei Feldverss. (Angew. Botanik 3. 269—75. September-Oktober 1921. Essen a. R.)

BERJU.

L. S. Bushnell, *Geschichtliche Übersicht über die Untersuchungen über den Wert des Schwefels als Düngemittel.* Bericht über die in den Versuchstationen der Vereinigt. Staaten ausgeführten Unterss. über die Bedeutung des Schwefels als Pflanzen-nährstoff. Die landwirtschaftliche Bedeutung des Schwefels als unentbehrliches Düngemittel ist bisher zu wenig gewürdigt worden. Dies beruht zum Teil darauf, daß die früher zur Best. des Schwefels in den Pflanzen angewandten Methoden zu niedrige Resultate ergaben. Bei der bloßen Veraschung der Pflanzen können bis zu 90% des vorhandenen Schwefels verflüchtigt werden. Nach den bekannten WOLFFschen Tabellen über die Aschengehalte unserer Kulturpflanzen enthalten 100 bushel Getreide nur eine $\frac{1}{2}$ lb SO_2 entsprechende S-Menge, während in Wirklichkeit nach neueren Unterss. die durch eine solche Ernte dem Boden entzogene S-Menge 20 lbs SO_2 entspricht. Die häufig beobachtete bessere Wrkg.

des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gegenüber der des Salpeters ist daher häufig der Wrkg. der Schwefelsäure zuzuschreiben. (Amer. Fertilizer 56. 80—86. 25/2. 1922. [Sept. 1921.*] Freeport Sulphur Comp.) BERJU.

Oskar Loew, *Gips als Düngemittel*. Mitteilung über einen von F. Katayama ausgeführten Vers. zum Nachweis, daß nach Düngung mit CaCO_3 und MgCO_3 die P_2O_5 des Knochenmehles ihre Aufnehmbarkeit durch die Wurzeln fast ganz verlieren kann, dagegen durch CaSO_4 die Wrkg. des Knochenmehles wesentlich gesteigert wird. (Tonind.-Ztg. 46. 301—2. 11/3.) BERJU.

S. C. Whille, *Düngung von Baumwolle*. Anweisung zur Düngung von Baumwollenkulturen unter Berücksichtigung der Bodenbeschaffenheit u. der Fruchtfolge. (Amer. Fertilizer 56. 39—40. 25/2. CLEMSON College.) BERJU.

C. A. Whittle, *Einige Irrtümer in bezug auf den Baumwollenvurm*. Berichtigung einiger öfters in der Praxis zur Bekämpfung des Baumwollenvurmes angewendeter falscher Methoden. Es ist zweckmäßig, mit der Bekämpfung des Wurmes durch Ca_3AsO_4 erst dann zu beginnen, wenn 10—15% der Baumwollpflanzen geschädigt sind, da eine gründliche Bekämpfung durch Ca_3AsO_4 erst in einem Entwicklungsstadium des Wurmes durchführbar ist, in dem er Schaden anzurichten vermag. Andauernder Regen erschwert die Anwendung von Ca_3AsO_4 . (Amer. Fertilizer 56. 29—31. 11/3. Atlanta, Ga.) BERJU.

Berend, *Pflanzenpathologie und Chemotherapie*. Vf. weist in einem Vortrage auf die Mängel der meisten zur Behandlung von Pflanzenkrankheiten und zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen verwendeten chemischen Mittel hin und bekämpft die Anwendung der rein empirisch zusammengesetzten Mischungen, deren Bestandteile infolge chemischer Umsetzungen sich nicht selten in ihrer Wrkg. gegenseitig abschwächen. (Angew. Botanik 3. 241—53. Sept.-Okt. [9/8.*] 1921. Amöneburg bei Biebrich a. Rh.) BERJU.

Fluhrer, *Zur Bekämpfung der Engerlinge*. Als chemische Bekämpfungsmittel wurden geprüft: Humuscarbolineum, CS_2 , Kukam (Kupfer-Arsenlg.), CH_3O , Sublinoforn, Corbin, Uspulum u. Kainit. Nur mit Humuscarbolineum u. CS_2 wurden gute Resultate erzielt. (Landw. Ztg. 71. 72—78. 1—15/2. Harleshausen-Cassel.) BERJU.

F. Laibach, *Über die Verwendbarkeit einiger Cyanverbindungen als Beizmittel*. Geprüft wurden 1. gasförmige, 2. wss. HCN , 3. ein als „Tilletin“ bezeichnetes Präparat, bestehend aus NaCN u. KOH , 4. Cu_2CN_2 , 5. Segetan I und Segetan II (vgl. BURK, Landw. Ztg. 70. 471; C. 1922. I. 719). Die Wrkg. von HCN , NaCN und Cu_2CN_2 auf Tilletiasporen ist nicht ausreichend. Dagegen wurden mit Segetan I u. II (1%ig. Lsg., 1 Stde.) günstige Resultate erzielt. Die sogenannte „Kettenbeize“, Wiederbenutzung der gebrauchten Lsg. bei Ersatz des Verlustes der Beizfl. durch die Originallsg. nach einer Tauchbeize, zeigte schon nach der 3. und 4. Beize ungenügende Resultate. (Landw. Ztg. 71. 28—31. 1—15/1. Frankfurt a. M.) BERJU.

J. Bridré und A. Donatien, *Kuh- und Schafpocken*. Die Angaben der Literatur über den Zusammenhang der Kuh- und Schafpocken sind widersprechend. Vf. haben in einem Institut gearbeitet, in dem Gewähr gegeben war, daß keine spontane Infektion mit Kuhpocken erfolgen konnte. Nach intracutaner Infektion mit Kuhpocken tritt bei Schafen keine Allgemeinerkrankung auf, die Impfung schützt die Tiere aber nicht vor den Schafpocken. Andererseits erkranken Kühe, Färsen und Kaninchen nicht an den Schafpocken und wurden durch eine Schafpockenimpfung nicht gegen Kuhpocken immun. Auf Grund ihrer Verss. halten Vf. Kuh- und Schafpocken für 2 ganz verschiedene Krankheiten. (Ann. Inst. Pasteur 35. 718—40. November 1921. Paris, Algerien, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.