

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 21.
(Wiss. Teil.)

24. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Kalähne, *Zum Gedächtnis von Rudolf H. Weber*. Nachruf für den Rostocker Physikprofessor WEBER. Lebensgang und Arbeiten werden geschildert. (Physikal. Ztschr. 23. 81–83. 15/2. 1922. [Juli 1921.] Danzig) BYK.

A. S. Eve, *Ionisationspotential und die Größe des Atoms*. In einer Tabelle werden die Werte der Ionisierungsspannungen und die Durchmesser der Atome, wie sie sich aus der kinetischen Gastheorie ergeben, sowie diejenigen, die BRAGG aus den Krystallgittern berechnet hat, gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß das an sich bekannte Resultat der angenäherten umgekehrten Proportionalität des Atomdurchmessers und der Ionisierungsspannung für die BRAGG'schen Werte besser erfüllt ist als für die Radien, die aus der kinetischen Gastheorie folgen. (Nature 107. 552–53. 1921.) FRANCK.*

J. L. Glasson, *Bremsvermögen und Kernladungszahl*. Nach BRAGG soll das Bremsvermögen der Quadratwurzel aus dem At.-Gew. proportional sein. Vf. will an Stelle dieser Regel eine Beziehung zwischen dem Bremsvermögen u. der Kernladungszahl setzen. Das Bremsvermögen ist nach ihm der $\frac{2}{3}$ Potenz der Kernladungszahl proportional. Er findet als mittlere Abweichung bei seiner Beziehung 5%, bei der von BRAGG 8,3%, die Maximalabweichung beträgt 11, bzw. 25%. Für He und H₂ sollte nach BRAGG das Bremsvermögen das gleiche sein, während es sich bei sorgfältiger Messung in He um etwa 5% größer ergibt als in H₂. Die Regel des Vfs. vermag das zu erklären. Die nach der neuen Methode von RAUSCH VON TRAUBENBERG (Physikal. Ztschr. 21. 588; C. 1921. I. 710) bestimmten Bremsvermögen hat Vf. zunächst noch nicht in seine Tabellen aufgenommen. Die nach ihr erhaltenen Werte für Pt, Au u. Pb sind merklich größer als die von BRAGG bestimmten und stimmen dann besser mit der Regel des Vfs. Erstbestat. liegen durch TRAUBENBERG für Li, Mg u. Ca vor, die sich ebenfalls gut der Regel des Vfs. fügen. Den von TRAUBENBERG angegebenen Regeln für das Bremsvermögen, die dieses sowohl als Funktion der At. Gew. wie der Kernladungszahl darstellen, legt Vf. keinen Wert bei. Für die Prüfung eines Potenzgesetzes haben die 9 ersten Elemente des Systems eine überragende Bedeutung. Eine theoretische Deutung seiner Regel versucht Vf. vorläufig nicht. (Philos. Magazine [6] 43. 477–81. März 1922. [11/10. 1921.] Cambridge, Cavendish Lab.) BYK.

B. G. W. Norrish, *Periodisches System und die Oktetttheorie*. Wenn auch die Theorie von LEWIS-LANGMUIR den Kern für die Deutung des periodischen Systems bildet, so fehlt doch noch viel zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den Tatsachen. Insbesondere bestehen noch Widersprüche zwischen der Theorie und den chemischen Eigenschaften einer Reihe von Elementen, besonders der Elemente der Nebenreihen des periodischen Systems und der seltenen Erden. Vf. führt zur Erklärung dieser Eigenschaften den Begriff der veränderlichen Elektronenstruktur ein und versucht, mit seiner Hilfe die Farbe der Ionen und die wechselnde Valenz der fraglichen Elemente zu erklären, wie dies in ähnlicher Weise schon von LADENBURG (Naturwissenschaften 8. 5; C. 1920. I. 315) geschehen ist. Vom Titan angefangen, bilden die neu hinzukommenden Elektronen nicht mehr wie vorher

eine äußere Schale, welche allein die chemischen Verhältnisse des Atoms bestimmt, sondern sie treten in eine Zwischenschale (subsidiary shell) ein, welche mit der äußersten Hülle zusammen die wirksame Oberfläche des Atoms bildet. So läßt sich die wechselnde Valenz und die Farbe der Ionen erklären. (Chem. News 124. 16–22. 13/1. Cantal.)

MARK.

K. F. Herzfeld, *Bericht über die Anwendung der Statistik auf chemische Gleichgewichte (Fortsetzung)*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 186; C. 1921. III. 3.) Vf. gibt einige Nachträge zu seinem vorjährigen Bericht, dessen Inhalt selbst er in etwas abgeänderter, für die jetzigen Betrachtungen geeigneterer Form wiederholt. Er stellt die Frage, was es bedeute, daß zwei Phasen eines Stoffes nebeneinander bestehen können. Auf das Problem ist er durch E. Wertheimer hingewiesen worden. Die Möglichkeit für die Koexistenz zweier Phasen beruht darauf, daß das größere Volumen der einen Phase durch einen größeren Energieinhalt kompensiert wird. Auf den Fall der Polymorphie angewandt ergibt dies als Bedingung für mehrere stabile Formen, daß die Form größter Gitterenergie nicht die kleinste Schwingungszahl hat. Oberhalb eines Umwandlungspunktes überwiegt der Einfluß größeren Volumens, unterhalb der der höheren Gitterenergie. Bei gasförmigen Verb. werden bei tiefen Temp. die endothermen durch ihren hohen Energieinhalt benachteiligt. Bei hohen Temp. ist die Menge hauptsächlich durch die Zahl der Freiheitsgrade bestimmt. Es wird der Grund für die gute Übereinstimmung der NERNSTschen Näherungsformel für die Gleichgewichtskonstante eines chemischen Proz. mit der Erfahrung angegeben. Dabei läßt sich plausibel machen, daß die konventionelle chemische Konstante stets nahezu gleich 3 ist. (Physikal. Ztschr. 23. 95–100. 15/2. 1922. [4/12. 1921].)

BYK.

G. Oddo, *Änderung der Atomgewichtsbasis und Revision der Atomgewichtstabelle alle zehn Jahre*, Vf. schildert die historische Entw. der Frage nach dem Bezugselement für die At.-Geww. seit DALTON bis zur endgültigen Annahme der Sauerstoffbasis. Eine Zusammenstellung der Bestst. des Verhältnisses H: O zeigt, daß seit 1887 bis zu den letzten Bestst. von NOYES für O 15,87–15,88 gefunden wurde und daß die neueren nach vervollkommener Methode ausgeführten Unterss. für H = 1 übereinstimmend 15,88 ergeben, so daß man dieses Verhältnis als endgültig annehmen könne. Vf. folgert hieraus, daß man heute zur Wasserstoffbasis zurückkehren solle, was ihm besonders aus didaktischen Gründen wünschenswert erscheint.

Ferner spricht sich Vf. nnter Hervorhebung der bekannten Gesichtspunkte gegen eine zu häufige Abänderung der Atomgewichtstabelle aus und befürwortet, eine Revision nur alle zehn Jahre vorzunehmen. (Gazz. chim. ital. 51. II. 161–68. Sept. [Juni] 1921. Palermo, Univ.)

R. J. MEYER.

M. Polanyi, *Erwiderung an Herrn A. Eucken auf seine Arbeit: „Über die Theorie der Adsorptionsvorgänge.“* A. EUCKEN (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 6; C. 1922. I. 790) hat geäußert, daß der theoretische Wert der gegenseitigen Berechenbarkeit der Adsorptionsisothermen, wie sie Vf. und L. BERENYI ausgeführt haben, nicht überschätzt werden dürfe, weil nach Festlegung des Sättigungswertes einerseits und der Neigung der Isothermen im geradlinigen Teil andererseits für den mittleren Verlauf der Isothermen nur noch ein unbedeutender Spielraum übrig bleibe. Gegen die darin liegende Anschauung, daß die Endpunkte der Adsorptionsisothermen durch einen Sättigungswert festgelegt sind, und daß die Neigung der Anfangsstücke nach der Theorie von EUCKEN berechenbar ist, macht Vf. geltend, daß die Endpunkte der Isothermen des CO₂ (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 370; C. 1921. III. 1375) keineswegs zusammenfallen, ihre Endpunkte somit durch den (angeblich temperaturunabhängigen) Sättigungswert in keiner Weise festgelegt sind, und daß ihre Neigung sich fast in keinem Falle aus der Theorie von EUCKEN

berechnen läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 110—11. 1/2. [20/1.] 1922. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Institut f. Faserstoffchemie, Berlin.) BÖTTGER.

James Dewar, *Untersuchungen über flüssige Häutchen*. Vf. berichtet in Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (vgl. Journ. Franklin Inst. 188. 713 und Proc. Royal Institution 22. 179) über seine Verss. über die Formen von *Seifenblasen*. Die Darst. von Seifenblasen von 4 Fuß Durchmesser gelang in einem cementierten Keller, wenn die Luft vollständig rein war und keinen Tyndallkegel zeigte. Zur Darst. von Seifenlamellen diente der in Fig. 8 abgebildete App. Durch das Rohr *A*

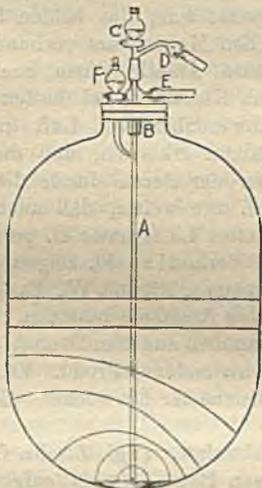


Fig. 8.

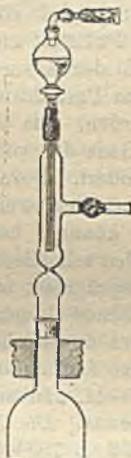


Fig. 9.

konnte die Seifenlsg. aus dem Tropftrichter *c* zugelassen werden; das Rohr konnte in der Führung *B* verschoben werden. Durch *D* wurde Luft eingeblasen, während *E* mit der Außenluft die Verb. herstellte. Da es wichtig war, daß die ganze innere Oberfläche des Gefäßes mit Seifenlsg. befeuchtet war, konnte durch den Tropftrichter *F* das Rohr *A* befeuchtet werden. Wenn eine Seifenlamelle in der Mitte des Ballons erzeugt war, wurde *A* bis dicht unter die Lamelle hochgezogen und *D* u. *E* mit Natronkalkröhren verschlossen. So konnte die Lamelle lange erhalten werden. Zur Erzeugung von Säulen und Ketten von Seifenblasen diente der in Fig. 9 abgebildete App., dessen Wirkungsweise aus der Abbildung ersichtlich ist. Die Konturen der Seifenblasen können in Schattenbildern wiedergegeben werden. — Die Diffusion von Gasen durch die Filme von Seifenlsg. wurde durch die Volumenverminderung der Blasen gemessen. (Journ. Franklin Inst. 193. 145—88. Februar 1922. [18/1.* 1918].) JUNG.

Graham Edgar und W. O. Swan, z. T. in Gemeinschaft mit N. E. Oglesby, *Die die hygroskopischen Eigenschaften löslicher Substanzen bestimmenden Faktoren. I. Die Sättigungsdrucke gesättigter Lösungen*. Mittels des von A. SMITH und A. W. C. MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1412; C. 1911. I. 617) konstruierten Isohemiskops wurde der Sättigungsdruck der gesätt. wss. Lsgg. von KCl , KNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaH_2PO_4 , NaNO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, und einem Gemenge von NH_4Cl und KNO_3 in dem Temperaturintervall 20—30° bestimmt. Seine Beziehung zu den hygroskopischen Eigenschaften l. Stoffe wird erörtert, und es wird darauf hingewiesen, daß die Versuchsergebnisse in guter Übereinstimmung mit einer von den Vf. auf thermodynamischem Wege abgeleiteten Gleichung sind,

welche den Sättigungsdruck einer gesätt. Lsg. als Funktion der absol. Temp. und der Löslichkeit des festen Stoffes darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 570 bis 577. März 1922. [26/12 1921.] Univ. Virginia.) BÖTTGER.

Edward O. Holmes Jr. und Walther A. Patrick, *Die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Gele*. Unter der Voraussetzung, daß die Veränderungen, welche Gele unter dem Einfluß des Lichtes erleiden, hauptsächlich auf dem Verluste an Lösungsm. beruhen, untersuchen Vf. die durch Einw. von ultraviolettem Lichte auf Gele erhaltenen Gase quantitativ und qualitativ. Die Verss. wurden in einem App. ausgeführt, der aus 2 Kolben bestand, die das gleiche Gel enthielten und von denen nur der eine dem ultravioletten Lichte ausgesetzt war; die beiden Kolben waren mit je einem Schenkel eines hochempfindlichen Manometers verbunden. Frühere Unterss. (vgl. PATRICK und MAC CAVACK, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 946; C. 1920. III. 786) der Adsorption von SO_2 durch Kieselsäuregel hatten gezeigt, daß unter gleichem Partialdruck des SO_2 bei Abwesenheit von Luft größere Mengen adsorbiert wurden, was Vf. durch die Annahme erklärten, daß die Anwesenheit permanenter Gase das vollständige Befeuchten der Poren durch die adsorbierten Dämpfe verhindert. Daraus schließen die Vf. nun weiter, daß auch solche Gele, welche Fl. enthalten, welche durch ultraviolettes Licht unter B. permanenter Gase zers. werden können, bei Belichtung einen Verlust an Fl. zeigen müssen. Die Unterss. wurden mit Kieselsäuregelen vorgenommen, die mit W., Essigsäure, Aceton oder HNO_3 imprägniert waren. Vf. finden ihre Annahme bestätigt. Das bei Licht einw. entweichende Gasgemisch setzt sich zusammen aus dem Dampfe des Lösungsm. und den daraus durch photochemische Zers. entstandenen Prodd. Vf. gibt an Hand einer Abb. seine Auffassung über den Mechanismus der Rk. wieder. (Journ. Physical Chem. 26. 25—41. Januar.) BREHMER.

S. Aschkenasi, *Die Hydratation der Elektrolyte*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 28. 58; C. 1922. I. 792.) Vf. erörtert die von BORN-FAJANS aufgestellte Theorie der Polarisationshydratation, nachdem er die bei mäßig und bei stark verd. Lsgg. beobachteten Abweichungen der osmotischen Größen (Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniedrigung) von der Theorie zusammengestellt und insbesondere auf die Beobachtung von Wendepunkten in den Versuchsreihen hingewiesen hat. Er gelangt zu dem Ergebnis, daß die von der BORN-FAJANSSchen Theorie angenommenen Kräfte eine stärkere Beeinflussung des Dampfdruckes hervorrufen müßten, als tatsächlich beobachtet wird. Auch die Berechnung der Hydrationswärme, wie sie FAJANS durchgeführt hat, erscheint nicht einwandfrei; insbesondere ist es als ein Fehler zu bezeichnen, daß der Einfluß der DE. auf die Dissoziationsarbeit nicht berücksichtigt wird. Am Schluß erörtert Vf. die Vorstellung einer chemischen Hydratation in den wss. Salzlsgg. und modifiziert sie durch die Annahme, daß die Moleküle des fl. W. an sich assoziiert sind. Auf Grund dieser Betrachtungen wird dann versucht, die bisher aufgetauchten Einwände gegen eine stufenweise Hydratation zu widerlegen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 106—10. 1/2. [3/1.] Berlin.) BÖTTGER.

M. La Rosa, *Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft im Magnetfeld nach der Elektronentheorie*. Vf. hat den Einfluß eines Magnetfeldes auf die thermoelektrische Kraft eines Systems Cu-Bi mit Hilfe der Elektronentheorie erklärt, CORBINO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 282; C. 1921. III. 1150) diese Ableitung modifiziert und gefunden, daß die Leitfähigkeit im Magnetfeld σ_H mit wachsender Feldstärke zunehmen müsse, was Vf. nicht gefunden hat. Gegen die Ableitung von CORBINO ist einzuwenden, daß er den Absolutwert der thermoelektrischen Kraft für Wismut $P = \frac{77 \cdot 10^{-8}}{300}$ einer Arbeit von DEWAR u. FLEMING (Philos. Magazine 40. 95. [1895]) entnimmt, welche keine Präzisionsmessung dieses

Wertes anstreben. Vf. hält daher seine Anschauung und Ableitung aufrecht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 57—60. 2/9. [6 2.] 1921.) MARK.

W. H. Martin und S. Lehrman, *Die Zerstreuung des Lichtes durch staubfreie Flüssigkeiten. II.* (I. vgl. Journ. Physical Chem. 24. 478; C. 1920. III. 659.) Die relative Intensität der Polarisation des von verschiedenen Fl. zerstreuten Lichtes wurde in einem kreuzförmigen Behälter gemessen, dessen 4 Rohrenden durch flache Glasscheiben verschlossen waren, wodurch genauere Resultate als früher erzielt werden konnten. Flüssigkeitsgemische von 2 Komponenten zerstreuten das Licht immer etwas stärker, als nach der Annahme, daß die Lichtzerstreuung eine additive Eigenschaft für beide Fl. ist, zu erwarten war. Die Unters. wurden an CS₂ und Ä., Bzl. und n.-Hexan, n.-Hexan und Cyklohexan durchgeführt und die Ergebnisse graphisch dargestellt. — Fl. welche das Licht nur sehr unvollkommen polarisieren zeigen bei Verdünnung stärkere Polarisation. Messungen ergaben, daß Ä. und W. nur etwa $\frac{1}{10}$ so viel Licht zerstreuen, als das gleiche Gewicht dieser Substanzen im Gaszustande. Die Verss. wurden größtenteils mit Licht von $\lambda = 4358 \text{ \AA}$, später aber auch mit gelbem Na-Licht und grünem Hg-Licht ausgeführt. Der Vergleich für diese 3 Wellenlängen zeigt, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes umgekehrt proportional der 4. Potenz der Wellenlänge zunimmt. (Journ. Physical Chem. 26. 75—88. Januar 1922. [Juni 1921.] Toronto, Univ.) BREHNER.

A. March, *Die Abhängigkeit der Röntgenbremsstrahlung von der Emissionsrichtung.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 429; C. 1920. III. 922.) Der Einfluß der Emissionsrichtung auf die mittlere Härte der Strahlung stimmt nach der früher entwickelten Theorie des Vf. nicht mit der Erfahrung überein. Bei Revision der angestellten Rechnung ergab sich eine unzulässige Näherungsrechnung als Grund der mangelnden Übereinstimmung, die nunmehr korrigiert wird. Man erhält eine wesentliche Zunahme der Härte nur zwischen 180 u. 90°, während von 90—0° die Härte nahezu dieselbe bleibt. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Erfahrung. Die strenge Theorie gibt auch für die Intensitätsverteilung der transversalen Strahlung einen anderen als den in der früheren Arbeit angegebenen Ausdruck. Eine eingehende Diskussion scheidet hier vorläufig an Mangel an Beobachtungsmaterial. (Physikal. Ztschr. 23. 84—86. 15/2. 1922. [28/11. 1921.] Innsbruck, Zentral-Röntgeninstitut) BYK.

A. Zimmern und E. Salles, *Spektrographische Untersuchung des Zurückgehens des Platinbaryumcyanürs im Villard-Effekt.* Baryumplatincyannür, welches durch X-Strahlen bis über die Färbung B der in der Radiotherapie gebrauchten Skala hinaus gebräunt war (VILLARD-Effekt), wurde der Wrkg. des elektrischen Bogenlichtes ausgesetzt. Das Zurückgehen tritt selbst nach mehrstündiger Exposition nur in ganz bestimmten Gegenden ein, die in Form von wahrnehmbaren Banden schon in ganz kurzer Zeit erkennbar sind. Bis jetzt wurden deren vier von sehr nahe gleicher Breite festgestellt, von denen die eine im Infrarot liegt und bis zur Grenze des sichtbaren Rot reicht, die zweite im Gelbgrün, die dritte im Blau- und die letzte langsamer auftretende im Ultraviolett gelegen ist. Die Strahlungen, welche den VILLARD-Effekt zu zerstören vermögen, scheinen ausschließlich innerhalb dieser vier Banden zu liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 80. 3/1. 1922 [27/12.* 1921.]) BÖTTGER.

Chr. Füchtbauer und G. Joos, *Über Intensität und Verbreiterung von Spektrallinien.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 694; C. 1921. I. 721.) Die Vff. haben ihre Unters. über die durch Zumischung fremder Gase bewirkte Verbreiterung der Hg Linie 2537 Å, welche der unerregte Dampf absorbiert, mit einem eigens dafür gebauten Spektrographen weitergeführt und über einen großen Druckbereich ausgedehnt. Um als ultraviolette Lichtquelle den nicht ganz konstanten Cd-Funken verwenden zu können, mußten die Intensitätsmarken gleichzeitig statt wie in den früheren

Arbeiten nacheinander aufgenommen werden. Der von ZEISS gelieferte Spektrograph hat 2 Quarzobjektive mit 85 cm Brennweite und ist mit 5 Cornuprismen ausgerüstet, so daß der austretende Strahl den eintretenden kreuzt. Er hat die für einen lichtstarken Prismenapp. große Dispersion von 0,37 mm pro \AA bei 2537 \AA . Die Aufnahmen wurden auf dem registrierenden Photometer des Hamburger Physikalischen Instituts durch GOOS, SCHRADER und GOOSMANN registriert. Aus der Registrierkurve der verbreiterten Linien und den Intensitätsmarken werden dann die Absorptionskurven abgeleitet. Die Form der Absorptionskurven ist auch bei der gleichen Absorptionslinie für verschiedene beigemischte Gase völlig verschieden. CO_2 und N_2 erzeugen eine ausgesprochen unsymmetrische Absorptionskurve der Hg-Linie. Der Charakter ist bei den beiden Gasen ein steiler Abfall nach kurzen Wellen zu. H_2 als verbreiterndes Gas gibt eine nahezu symmetrisch zur Stelle stärkster Absorption liegende Kurve. Als besonders geeignet, der Theorie Anhaltspunkte zu geben, wurde die Zunahme der Halbwertsbreite mit wachsender D. des verbreiternden Gases in viel weiterem Umfang als früher untersucht. Halbwertsbreite nennen Vff. den Frequenzbereich, innerhalb dessen der Absorptionskoeffizient $n \cdot x$ größer ist als die Hälfte seines Maximalwerts ($n =$ Brechungsexponent, $x =$ Absorptionsindex). Bei Verbreiterung durch N_2 , mit dem die meisten Messungen gemacht wurden, ergab sich genaue Proportionalität der Halbwertsbreite mit der D. des N_2 in dem großen Bereich von 10 bis 50 Atmosphären Druck. H_2 zeigt bei gleicher Atomzahl im ccm eine erheblich stärker verbreiternde Wrkg. als N_2 . Die Breite ist auch hier der D. proportional. Bei CO_2 wächst die Verbreiterung mit der $\frac{2}{3}$ -Potenz der D. Die HOLTSMARKSche Theorie ist auf den vorliegenden Fall nicht anwendbar, weil kein Starkeffekt vorhanden ist. Joos macht hier für die Störung der Absorption durch beigemischte Gase die während eines Elektronenlaufes im störenden Molekül sich rasch ändernden Momentanfelder verantwortlich. Bei allen untersuchten Gasen nimmt die durch $\int n x d\nu$ (ν Schwingungszahl) gemessene Gesamtabsorption mit wachsender D. des störenden Gases ab. Auffallend sind die kleinen Werte des Integrals bei CO_2 . FÜCHTBAUER und HOFMANN (Ann. der Physik [4] 43. 96; C. 1914. I. 328) hatten gefunden, daß beim Rechnen nach der klassischen Strahlungstheorie die Zahl der absorbierenden Resonatoren für das erste Linienpaar der Hauptserie des C annähernd gleich derjenigen der Metallatome ist. Vff. verbessern die damalige Rechnung durch seitdem angestellte Messungen und finden diese Resultate innerhalb der Fehlergrenzen (etwa 14%) bestätigt. Dagegen ist bei der Hg-Linie 2537, trotzdem sie ebenfalls ein Hauptserienglied ist, die Zahl der Resonatoren erheblich kleiner als die Zahl der Dampf-atome. Die klassische Rechnung liefert direkt den quantentheoretischen Wahrscheinlichkeitsfaktor. Darin äußert sich eine hinsichtlich der Intensitäten bestehende merkwürdige Korrespondenz des Ergebnisses der klassischen und der Quantentheorie. Bei Erhöhung des Druckes des beigemischten Gases verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach Rot. Die Verschiebung scheint zunächst der D. proportional zu sein (bei CO_2 und H_2); doch zeigt sich bei N_2 ein stärkeres Anwachsen bei höheren DD. H_2 verschiebt viel weniger als CO_2 und N_2 von gleichem Druck und gleicher Temp. bzw. gleicher Atomzahl im ccm. (Physikal. Ztschr. 23. 73—80. 1/2. 1922. [18.—24/9.* 1921.] Tübingen.)

BYK.

S. Vell, *Die Isotopen und die Massenspektrographie*. Eine anschauliche und gemeinverständliche Schilderung der Unterss. von J. J. THOMSON u. F. W. ASTON über die Isotope der nichtradioaktiven Elemente. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 134—40. 15/3.)

R. J. MEYER.

K. Stratton und J. R. Partington, *Latente Schmelzwärmen*. I. Benzophenon, Phenol und Schwefel. Die direkten calorimetrischen Methoden zur Best. von

Schmelzwärmen, wie sie in Ergänzung der indirekten Methoden mit Hilfe der Gefrierpunktniedrigung bisher angewandt worden sind, erfordern die Kenntnis der spezifischen Wärmen der festen und fl. Substanz, sowie die des genauen F. Von diesen Forderungen ist die vom Vf. ausgearbeitete direkte Methode frei. Er führt einem bekannten Gewichte W der festen Substanz, das sich genau beim F. befindet, eine gemessene Menge Wärme durch einen Widerstandsdraht von R Ohm zu, der durch einen bekannten Strom von C Ampere gleichmäßig geheizt wird. Die Erwärmung findet adiabatisch statt. Ist die zur vollständigen Schmelzung unter diesen Bedingungen erforderliche Zeit t sec, so ist die Schmelzwärme $L = C^2 R t / 4,18 W g$ cal per g. Es wurde nach dieser Methode gefunden die Schmelzwärme für *Benzophenon* zu 21,70 g cal per g, für *Phenol* 29,06 g cal per g, für monoklinen *S* 8,85 g cal per g. Vf. berechnet die Schmelzwärme quantentheoretisch, indem er dem Energieinhalt der Fl. die DEBYESche Formel zugrunde legt und in der Fl. im Gegensatz zum festen Körper neue Freiheitsgrade der Rotation auftreten läßt. (Philos. Magazine [6] 43. 436—46. März. East London College.) BYK.

H. Falkenhagen, *Kohäsion und Zustandsgleichung bei Dipolgasen*. Nachdem P. DEBYE (Physikal. Ztschr. 21. 178; C. 1920. III. 29) die VAN DER WAALSsche Anziehung durch elektrische Kräfte bei Molekülen von Quadrupolcharakter gedeutet hat, dehnt Vf. das Verf. auf Dipolgase aus. Die bei Quadrupolgasen vorhandenen Symmetrieverhältnisse treffen hier nicht zu, da ein Dipol im Gegensatz zum Quadrupol eine ausgezeichnete Richtung im Raum repräsentiert u. es daher wesentlich für die Anziehung zwischen den Dipolmolekülen darauf ankommt, wie die Dipolachsen im Raum gelagert sind. Man muß hier das MAXWELL-BOLTZMANNsche Prinzip den Rechnungen zugrunde legen, um im Sinn der statistischen Mechanik eine Zustandsgleichung und damit ein Bild für die Kohäsion der Dipolgase zu gewinnen. Damit im Einklang steht auch die Tatsache, daß in diesem Falle die VAN DER WAALSsche Gleichung als Norm der Zustandsgleichung versagen muß. Vf. ersetzt sie vielmehr durch die Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

wo p der Druck, v das Molekularvolumen, T die absol. Temp., R die universelle Gaskonstante, B der zweite, C der dritte Virialkoeffizient ist. Vf. leitet auf Grund der Dipoleigenschaften für B ein Gesetz ab, welches seine Temperaturabhängigkeit und damit die der Anziehung wiedergibt. Der Einfachheit halber wird von einer genaueren Formulierung der abstoßenden Kräfte zwischen den Dipolmolekülen abgesehen, und sie werden als harte Kugeln betrachtet. Die kinetische Energie der Dipolmoleküle, die nur für die spezifische Wärme in Frage kommt, wird vernachlässigt. Die freien Weglängen der Moleküle werden als groß gegenüber den Dimensionen der Wirkungssphären angenommen. Die potentielle Energie zweier Dipole aufeinander wird berechnet. Der zweite Virialkoeffizient ergibt sich endlich als eine recht komplizierte, aber nach Reihenentwicklung mit beliebiger Genauigkeit bekannte Temperaturfunktion. Der Vergleich mit dem Experiment wird in der Weise durchgeführt, daß einmal aus Druck- und Volummessungen bei verschiedenen Temp. die gefundenen Werte von B ermittelt werden, das andere Mal aus der Abhängigkeit der DE. von der Temp. die berechneten Werte von B . Außerdem werden die B auch nach VAN DER WAALS berechnet. Die Übereinstimmung nach der Rechnungsweise des Vf. ist im allgemeinen wesentlich besser als nach VAN DER WAALS. Die Prüfung bezieht sich auf SO_2 , NH_3 , H_2O , CO_2 . Die Theorie läßt sich auch an Messungen über innere Reibung u. Oberflächenspannung prüfen. Die Schwierigkeit bei der Oberflächenspannung liegt in der Assoziation der Fl. (Physikal. Ztschr. 23. 87—95. 15/2. 1922. [7/12. 1921.] Danz'g, Techn. Hochschule) BYK.

B. Anorganische Chemie.

Robert Owen Griffith und William James Shutt, *Die Zersetzung von Ozon durch Licht des sichtbaren Spektrums*. Bei Zimmertemp. wird ozonisierter Sauerstoff, nach dem Verf. von FISCHER u. MASSENEZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 52. 229; C. 1907. I. 865) dargestellt und 16 Gewichts-% Ozon enthaltend, durch die Wrkg. intensiven Lichtes mit Wellenlängen zwischen 400 u. 800 $\mu\mu$ desozonisiert. Die geringe Erwärmung, die infolge der Belichtung eintritt, ist, wie gezeigt wird, nicht die Ursache der Zers. Durch Anwendung von Lichtfiltern konnte nachgewiesen werden, daß die wirksamen Teile des Spektrums a) zwischen 760 und 670 $\mu\mu$ und b) zwischen 615 und 510 $\mu\mu$ liegen. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1948–59. Dezember. [4/10.] 1921. Univ. v. Liverpool.) BÖTTGER.

Robert Schwarz und Walter Friedrich, *Über Beeinflussung der Platin-katalyse des Hydroperoxyds durch Röntgenstrahlen (nach Versuchen in Gemeinschaft mit H. Wunderlich)*. Vf. setzt sich das Ziel, zunächst den Einfluß von Röntgenstrahlen auf einen möglichst einfachen Fall eines kolloidal-chemischen Prozesses zu studieren, und wählt hierzu die BREDIGSche Hydroperoxydkatalyse durch Platinsol. Durch Bestrahlung tritt eine wesentliche Verzögerung (bis zu 77%) der katalytischen Zers. ein, die ihren Grund nicht in einer Koagulation des Sols und damit verbundenen Herabsetzung der aktiven Oberfläche des Katalysators haben kann, da der Dispersitätsgrad sich während der Bestrahlung nicht ändert. Innerhalb 16 bis 20 Stdn. erholt sich das Sol wieder ziemlich vollständig. Vf. erklären sich diesen Effekt unter Zugrundelegung der HABERSchen Theorie dieser katalytischen Zers. dadurch, daß unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen sich das Platinsol mit H_2 belädt, welcher erst durch den Sauerstoff des Hydroperoxyds verbraucht werden muß, ehe die Katalysierung des Zerfalls erfolgen kann. Hierdurch erklärt sich die Erholungszeit des Platinsols. Im Anschluß an diese einfachste kolloidchemische Zersetzungsrk. wurde auch der Einfluß von Röntgenstrahlen auf die Zers. des Hydroperoxyds durch *Katalase* verfolgt. Auch hier trat Lähmung des Katalysators u. darauffolgende Erholung ein; eine Erklärung der hier beobachteten Verhältnisse halten Vf. für verfrüht. Zu den Verss. wurde Platinsol verwendet, welches 0,02 g Pt im Liter enthielt und ohne Schutzkolloid stabil genug war. Die Autokatalyse durch die Gefäßwände wurde ausgeschaltet; zur Darst. der Röntgenstrahlen diente eine COOLIDGE-Röhre mit Wo-Antikathode; die Entfernung der bestrahlten Substanz von der Röhre betrug 15 cm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1040–51. 8/4. [6/3.] Freiburg i. B., Univ.) MARK.

H. Hartley, A. O. Ponder, E. J. Bowen und T. R. Merton, *Ein Versuch zur Trennung der Chlorisotopen*. (Vgl. MERTON u. HARTLEY, Nature 105. 104; C. 1921. III. 766.) Sofern Cl_2 aus Isotopen besteht, deren Absorptionsmaxima etwas verschieden sind, kann man erwarten, durch Filtration des Lichtes durch Cl_2 bei der Chlorknallgasrk. ein etwas anderes Verhältnis der Isotopen in der entstehenden HCl zu erhalten, als dem gewöhnlichen Cl entspricht. Nach einer Einw. des Lichtes von gewisser Dauer wird das überschüssige Cl_2 durch Hg gebunden. Eine At.-Gew.-Best. des Cl in dem Prod. der Lichtrk. ergibt indes keine über die Versuchsfehler hinausgehende Abweichung vom n. At.-Gew. Zur Kontrolle wird eine At.-Gew.-Best. mit HCl durchgeführt, die photochemisch mit nicht durch Cl_2 filtriertem Licht gebildet ist. (Philos. Magazine [6] 43. 430–35. März. BALLIOL College; Univ. College Oxford.) BYK.

H. von Wartenberg und F. A. Henglein, *Die Dissoziation des Chlors*. (Vorläufige Mitteilung.) Will man die Dissoziation von Gasen durch Druckvermehrung beim Erhitzen bestimmen, so stellt sich bei stark reaktionsfähigen Körpern wie Chlor der Umstand hindernd in den Weg, daß man nur schwer

ein Wandmaterial findet, welches bei den notwendigen hohen Temp. nicht angegriffen wird. Bedenkt man aber, daß der Zerfall binärer Verbb. auch vom Gesamtdruck abhängt, so kann man z. B. für Cl bei 10^{-6} Atmosphären eine ca. 1000mal größere Dissoziation erwarten als bei 1 Atm. Setzt man die Dissoziationswärme des Chlors mit 108000 cal in Rechnung, so findet man, daß eine beträchtliche Dissoziation schon bei Temp. stattfindet, die in Quarzgefäßen bequem erreichbar sind. Die großen experimentellen Schwierigkeiten bei der Durchführung dieses Gedankens bestehen darin, ein Quarzgefäß auch bei 1000° und 10^{-3} mm Druck gasdicht zu halten. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Quarzbirne, in der die Druckmessungen vorgenommen wurden, mit einem Quarzmantel umgeben war, der ununterbrochen hochevakuiert wurde. Die Druckmessung wurde mit dem HABERSchen Quarzfadenmanometer durchgeführt; das verwendete Chlor war aus AuCl_2 bereitet. In Anbetracht der Tatsache, daß die mittlere freie Weglänge des Chlors unter den angegebenen Versuchsbedingungen groß ist gegen die zum Manometer führenden Capillare, wurde eine von KNUDSEN angegebene Formel für die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Druckzunahme verwendet. Nach den erhaltenen Ergebnissen resultiert für die Dissoziationswärme des Chlors der Wert 71800 Cal u. man erhält für $\log K_p$ (Dissoziationskonstante) die Näherungsformel:

$$\log K_{p, \text{Atm.}} = -\frac{70000}{4,57T} + 1,75 \log T - 4,09 \cdot 10^{-4} T + 4,726 \cdot 10^{-8} T^2 + 4,28.$$

Für die Elektronenaffinität des Cl_2 erhält man 81 Cal. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55 1003—6. 8/4. [28/2.] Danzig, Techn. Hochsch.) MARK.

Hans Lecher und Josef Hofmann, *Hydroxylamin. I. Eine einfache Darstellungsweise des freien Hydroxylamins*. Der Hauptmangel aller bisherigen Darstellungsweisen des freien Hydroxylamins ist der, daß zur Isolierung des Prod. aus dem Reaktionsgemisch eine Vakuumdest. erforderlich ist, welche wegen der äußerst leichten Zersetzlichkeit oft zu schweren Explosionen führt. Vf. haben eine Methode ausgearbeitet, welche diese Dest. erspart. Diese Methode besteht im Prinzip darin, daß sich das Hydroxylamin aus seiner alkoh. Lsg. ausfrieren läßt. Dies geschieht am besten unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: Scharf getrocknetes, staubfein pulverisiertes Hydroxylaminchlorhydrat wird in wasserfreiem A. suspendiert. Unter ständigem Rühren mit einem besonders konstruierten Rührwerk läßt man hierauf Na-Äthylatlg. zutropfen. Flotte Durchmischung des Reaktionsgemenges ist unbedingt erforderlich, da sonst die Fl. alkal. würde. Nach etwa 2 Stdn. ist die Umsetzung beendet; man saugt das NaCl ab und stellt das Filtrat in eine Kältemischung, wo das reine Hydroxylamin in langen dünnen Nadeln auskristallisiert. Ausbeute ca. 40% der Theorie. Das so erhaltene Präparat enthält 96—97% reines Hydroxylamin, was durch bromometrische Best. festgestellt werden konnte. F. 32—35°. Eine kristallographische Unters. ergab, daß zwei Proben, von denen die eine durch Ausfrieren aus der Schmelze bei $+33^{\circ}$, die andere durch Ausfrieren aus A. bei -18° erhalten wurde, miteinander identisch sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 912—19. 8/4. [31/1.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für phys. Chemie und Elektrochemie; Chem. Lab. der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.) MARK.

F. H. Newman, *Durch α -Strahlen erzeugte aktive Modifikationen von Wasserstoff und Stickstoff*. Vf. hat gezeigt (Proc. Physical Soc. 32. II. 1921) daß N_2 und H_2 in einer elektrischen Entladungsröhre bei Ggw. verschiedener Elemente absorbiert werden. Die Wrkg. beruht zum Teil auf einer chemischen Rk. und ist am stärksten, wenn das fragliche feste Element auf der Kathode niedergeschlagen ist. Wahrscheinlich werden dabei durch die Entladung akt. Modifikationen der Gase erzeugt. Vf. vermutet für α -Strahlen eine ähnliche Wrkg. wie für die Entladung. Als α -Strahlenquelle diente ein elektrolytischer Nd. von Po. Das Gas befand sich

in einem evakuierten Gefäß, durch das feuchte Luft zwecks Nachweis der gebildeten Verb. des aktivierten Gases mit dem festen Element eingelassen werden konnte. Rk. tritt mit der festen Substanz regelmäßig nur ein, wenn die Oberfläche rein und frei von okkludierten Gasen ist. Der N_2 wurde aus $NaNO_2$ und NH_4Cl bereitet. Die ursprünglich auf dem Boden des Gefäßes befindliche feste Substanz wurde durch Erhitzen nach Evakuierung als eine Schicht auf einem anderen Teil der Gefäßoberfläche niedergeschlagen. Dann wurde N_2 von gemessenem Druck eingelassen und den α Strahlen ausgesetzt. Die eintretende Verminderung des Gasdruckes zeigte die Rk. zwischen N_2 und dem Nd an. Die Verss. wurden bei verschiedenen N_2 -Druck angestellt. Als feste Körper wurden im Vakuum leicht destillierbare gewählt, nämlich *Na, K, K-Na-Legierung, S, P, I, As₂O₅, Mg, Hg*. Sie wurden auf -40° gehalten. Die chemische Wrkg., die nicht unbedingt der Ionisation äquivalent ist und diese wahrscheinlich übertrifft, hängt nur von der Geschwindigkeit der α -Strahlen und der Zahl der Zusammenstöße mit den Gasmolekülen ab. Bei Erwärmung auf $100^\circ C.$ wurde von dem Nd kein Gas wieder abgegeben. Darnach werden stabile chemische Verb. erzeugt. Nach einigen Stdn. hört die Wrkg. auf, da das Prod. den Nd. vor der Einwirkung des aktivierten N_2 schützt. Sie beginnt wieder, sobald man eine frische Oberfläche herstellt. Feuchte Luft nimmt aus dem Nd. mit K und Na NH_3 auf, der mit NESSLERS Reagenz nachgewiesen wird. Es haben sich sonach die Nitride von K und Na gebildet. Ein Leervers. zeigt, daß die ursprüngliche Luft frei von NH_3 war. Der mit Mg gebildete Nd. wurde mit KOH ausgekocht und ebenfalls NH_3 als Zeichen der Nitridbildung nachgewiesen. Kein Nitrid bildet sich aus S, P und J. Okklusion ist ausgeschlossen, da sonst das Gas durch Erhitzen hätte in Freiheit gesetzt werden müssen. Das für die Verss. mit H_2 benötigte Gas wurde durch Elektrolyse von $Ba(OH)_2$ erhalten. H_2 wurde durch K-Na-Legierung von O_2 befreit. Das Gas wurde hier nur von S, P und J absorbiert. Dabei wurde der größte Teil der Gase nach dem Erhitzen auf $100^\circ C.$ wieder frei. Dennoch zeigt sich die chemische Wrkg. in gewissen Fällen in der B. weißer Nd. β -Strahlen sind ohne Wrkg. Aus dem S-Nd ließ sich H_2S in Freiheit setzen. Als akt. Formen, die durch α Strahlen erzeugt werden, nimmt Vf. neutrale Atome oder dreiatomige Moleküle an. (Philos. Magazine [6] 43. 455—462. März. Exeter, Univ. College.) BYK.

J. C. McLennan und P. Lowe, *Über die Struktur der Balmerlinien in Wasserstoff*. Die Arbeit dient zur Prüfung der SOMMERFELDSchen Feinstrukturtheorie der Balmerlinien. (Ann. der Physik [4] 51. 1), die aus dem Relativitätsprinzip im Verein mit der BOHRSchen Theorie herleitet, daß das Dublett H_α aus zwei engen Triplets bestehen soll, das Dublett H_β aus zwei Quartetts usw. Auch liefert diese Theorie die Intensitäten der Dublett-komponenten. Die Dublettaufspaltung sollte für alle Glieder der Balmerreihe die gleiche sein, und zwar $0,365 \text{ cm}^{-1}$. Die Feinstruktur soll für die Anfangsglieder der Serie den scheinbaren Dublett-Abstand herabdrücken. Der Wert $0,365 \text{ cm}^{-1}$ sollte demnach beim Fortschreiten in der Serie asymptotisch erreicht werden. Vf. mißt die Dublettaufspaltung mittels einer Lummerplatte. Die H_2 -Entladungsröhre war eine solche von Pyrexglas, ihr mittlerer Teil konnte mit fl. Luft umgeben werden. Zur Aufnahme diente ein HILGERScher Spektrograph mit konstanter Ablenkung. Der H_2 stammt aus Elektrolyse. Es wurden nur die vier ersten Glieder der Serie untersucht, weil sie allein sich mittels des Spektrographen gut isolieren ließen. Für Entladung bei gewöhnlicher Temp. erscheinen die vier Linien n. Weise als Dubletts, bei Kühlung mit fl. Luft aber als Triplets. Aus dem Spektrum der Entladung ging hervor, daß die dritte Linie von einem N-Gehalt des H_2 herrührte, wobei Vf. an das Spektrum einer Stickstoff-Wasserstoffverb. denken. Wurde der N_2 mittels Koksnußkohle absorbiert, so erhielt man auch in fl. Luft n. Dubletts. Die Aufspaltung wurde mittels eines

HILGERSchen Photomeßmikrometers ausgemessen. Für die Dubletts ergab sich als Aufspaltung $H_{\alpha} = 0,154$, $H_{\beta} = 0,085$, $H_{\gamma} = 0,062$ und $H_{\delta} = 0,049 \text{ \AA}$. Werden sie gegen die Quadrate der zugehörigen Wellenlängen aufgetragen, so liegen sie auf einer Kurve, die ein Verschwinden der Aufspaltung für die Grenze des Balmer-spektrums nahelegt. Danach wäre im Gegensatz zu der Auffassung von SOMMER-FELD die Balmerreihe keine Haupt-, sondern eine Nebenserie. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 100. 217—26. 1/11. [29/6.] 1921. Toronto, Univ.) BYK.

F. Goudriaan, *Die Natriumaluminat. Gleichgewichte im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$* . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. [4] 82—95. 15/2. 1922. — C. 1921. I. 931.) GR.

Theodore W. Richards und Charles P. Smyth, *Feste Thalliumamalgame und das Elektrodenpotential von reinem Thallium*. Zu den Verss. wurde sorgfältig gereinigtes Tl benutzt, wobei die Reinigung im wesentlichen nach demselben Verf. erfolgte, dessen sich der eine Vf. früher (RICHARDS u. DANIELS, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1732; C. 1920. I. 814) bedient hatte. Das reine kompakte Metall besitzt bei 20° ein um 2,1 Millivolt höheres Elektrodenpotential als das gesätt. Tl-Amalgam. Wird es in eine in bezug auf Tl⁺-Ionen n. Lsg. eingetaucht und mit der Kalomel-n-Elektrode verbunden, so zeigt diese Kombination bei 25° die Potentialdifferenz 0,6192 Volt. Hin- und Herbiegen beeinflußt das Potential des reinen Tl nicht, weil es so weich ist, daß keine nennenswerte Spannung in ihm bestehen kann. Bei Zimmertemp. ist nur die α -Form des Metalls beständig. Das Potential von fein verteiltem, elektrolytisch abgeschiedenem schwammförmigem Tl liegt um 0,6 Millivolt höher als dasjenige des kompakten geschmolzenen Metalls. Der Unterschied rührt wahrscheinlich von dem fein verteilten Zustand her und verschwindet bei langem Stehen. Der Unterschied im Potential, welches das β -Tl zeigen würde, wenn es bei gewöhnlichen Temp. bestehen könnte, würde vermutlich nahezu das Dreifache betragen. Die Potentiale der festen Tl-Amalgame mit 99—85% Tl liegen zwischen dem Potential des reinen Tl und demjenigen des 2-Phasen- (55% ig.) Amalgams. Fügt man Hg zum Tl, so sinkt das Potential zunächst, bleibt dann bei Amalgamen mit 96—90% Tl nahezu konstant und sinkt dann abermals, bis bei einem Gehalt von 15% Hg bei 20° die fl. Phase dauernd bestehen bleibt. Krystalle, die durch Ausschleudern aus der mehr Hg enthaltenden Fl. gewonnen waren, wiesen einen Hg Gehalt von 20% auf; ein Teil davon war aber unzweifelhaft noch anhaftende Mutterlauge. Aus den Bestst. der D. der festen Tl-Amalgame geht hervor, daß das Tl bei der Amalgamierung eine Zunahme des Vol. erfährt. Die entsprechende Kurve zeigt bei einem Gehalt von etwa 5% Hg die Andeutung eines Haltepunkts. Die Härte der Tl-Amalgame nimmt bis zu dem Gehalt 5% an Quecksilber zu und von da an langsam ab. Aus der Gesamtheit der Versuchsergebnisse wird der Schluß gezogen, daß α -Tl des Hg bis zu etwas weniger als 5% auflöst, wobei seine Härte und sein Vol. zunimmt. Beim Zusatz von mehr Hg tritt eine andere feste Phase von ungefähr derselben Härte u. demselben Vol., aber größerem Hg-Gehalt auf. Diese beiden Phasen scheinen miteinander gemischt bei 20° bis zu dem Hg-Gehalt von etwa 10% nebeneinander zu bestehen. Steigt der Hg-Gehalt über annähernd 10%, so kann die feste Lsg. von α -Tl nicht mehr bestehen; die andere Phase nimmt Hg auf, bis sie an diesem Metall gesätt. ist, was bei etwa 15% Hg der Fall ist. Diese andere feste Phase ist wahrscheinlich eine feste Lsg. von Hg in β -Tl, die schließlich in deutlich krystallinischer Form auftritt und das Amalgam brüchig macht, nachdem die Zumischung von α -Tl unterbrochen worden ist. β -Tl kann bei gewöhnlichen Temp. nur in Ggw. von viel Hg bestehen, es ist aber immer die Form, die im Gleichgewicht mit dem fl. Amalgam vorhanden ist. Der F. des reinen Tl ist $303,5^\circ$, sein Umwandlungspunkt $235,3^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 524—45. März 1922. [1/12. 1921.] Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ.) BÖTTGER.

Frederick G. Keyes und H. Hara, *Der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs bei seiner Berührung mit Silberoxyd*. Die Messungen des Gleichgewichtsdruckes des Sauerstoffs bei seiner Berührung mit Ag und mit Ag_2O bestätigen die von G. N. LEWIS (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 449; C. 1906. II. 3. 97) mitgeteilten Versuchsergebnisse und erweitern sie nach der Seite der steigenden Temp. und Drucke hin. Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Gleichung

$$\log p = - 2859/T + 6,2853$$

wiedergeben, in der p den Druck in Atmosphären, T , die Temp. in absol. Zählung bezeichnet und unter \log die BRIGGSschen Logarithmen verstanden sind. Die von POLLITZER aus dem NERNSTschen Wärmetheorem abgeleitete Gleichung für das Ag_2O Gleichgewicht gibt die Versuchsdaten nicht wieder. Für die äußere Wärme der Rk. (in Cal. pro Mol Sauerstoff) wird aus der CLAUSSIUSschen Gleichung unter alleiniger Vernachlässigung der Differenz zwischen dem Ausdehnungskoeffizient des Ag_2O und des Ag die Gleichung $Q = 6582 (\nu - 20,7)p/T$ abgeleitet, wo der aus der Zustandsgleichung für den Sauerstoff zu berechnende Wert in cem pro Mol anzugeben ist. Der mittels der KOPPSchen Regel für die innere Wärme bei 25° berechnete Wert ist 12642 cal.; LEWIS gibt auf Grund seiner Messungen und Schätzungen als Mittelwert 12640 cal. an. Die innere Wärme geht zwischen 400 und 500° durch ein Minimum, wächst dann aber wieder mit steigender Temp. Die Vorstellung, daß der untersuchte chemische Vorgang und die bloße Verdampfung analoge Vorgänge seien, kann nicht länger aufrecht erhalten werden, weil kein Anzeichen eines kritischen Punktes mit der Wärme Null vorhanden ist, obwohl Δv , d. h. der Unterschied zwischen dem Vol. der Zersetzungsprod. und demjenigen des verschwundenen Stoffes dauernd kleiner zu werden scheint. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 479–485. März 1922. [19/11. 1921]. Cambridge [Massachusetts], Technolog. Inst. v. Massachusetts.)

BÖTTGER.

Frank E. E. Germann und Ralph N. Traxler, *Adsorption von Jod durch Silberjodid*. Die Angabe von CAREY LEA (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [3]. 33. 492) daß AgJ dem J_2 gegenüber ein starkes Adsorptionsvermögen betätigt, wurde nachgeprüft. Die Verb. wurde durch Fällen von Lsgg. von AgNO_3 und KJ dargestellt, deren Konz. zwischen $\frac{1}{1}$ - und $\frac{1}{10}$ -molar lagen. Sie wurde gründlich ausgewaschen und getrocknet und in diesem Zustand zu der alkoh. Lsg. von J_2 und ebenso zu dessen Lsg. in der was. Lsg. von KJ gefügt, ohne daß eine Entfärbung der Lsgg. eintrat. Auch bei Veränderung einer Anzahl von Versuchsbedingungen, namentlich der Zeitdauer des Umschüttelns, war keine nennenswerte Adsorption wahrnehmbar. Ebenso wurden negative Versuchsergebnisse bei Anwendung von feuchtem AgJ erhalten, welches durch Fällen der $\frac{1}{1}$ - und $\frac{1}{10}$ -molaren Lsgg. und Dekantieren des Nd. mit NH_3 und HNO_3 dargestellt worden war. Dagegen trat Entfärbung ein bei Anwendung von nicht gewaschenem AgJ , welches aus $\frac{1}{1}$ - und 0,1-molaren Lsgg. durch Fällen bei Anwendung eines Überschusses von AgNO_3 gewonnen war. Die Entfärbung ist auf eine chemische Rk. zwischen dem gel. Jod und dem von dem AgJ okkludierten und an seine Oberfläche adsorbierten AgNO_3 zurückzuführen. Ungewaschenes AgJ , welches aus verd. Lsgg. von AgNO_3 und KJ dargestellt ist, entfärbt die Jodlsgg. sehr leicht, weil sowohl die von AgJ adsorbierte Menge AgNO_3 , als auch wegen der vergrößerten Porosität die zurückgehaltene Menge der AgNO_3 Lsg. größer ist. Aus den Ergebnissen der Verf. läßt sich schließen, daß die größte Menge des von 1 g AgJ aus seinen Lsgg. adsorbierten Jods 0,02 Millimol beträgt. Wenn daher CAREY LEA mit 25 cem einer Jodlsg. von der Farbe des Scherryweines arbeitete, die pro cem 0,008 Millimol enthält, so müßte er 10 g AgJ angewandt haben, um eine annähernd vollständige Entfärbung zu erhalten. Wahrscheinlich hat es sich daher bei den Verss. von CAREY LEA um einen chemischen und nicht um einen Adsorptionsvorgang gehandelt. (Journ. Americ.

Chem. Soc. 44. 460—464. März 1922. [Juli 1921]. Boulder [Colorado], Univ. von Colorado)

BÖTTGER.

W. Glaud, *Neue Beobachtungen am Kupfersulfid*. Kupfersulfid oxydiert sich an der Luft sehr langsam zu Sulfat und Thiosulfat. Dieser Prozeß läßt sich sehr stark beschleunigen, so daß man auf diese Weise beträchtliche Mengen Kupfersulfid in Lsg. bringen kann, wenn man in ammonikalischer Aufschlammung arbeitet und Luft durch die Fl. leitet. In saurer Lsg. geht diese Oxydation viel schwerer vor sich und es ist nötig, Luft unter Druck und Temp. bis zu 160° anzuwenden. In einzelnen Fällen bleibt die Rk. aus, und es zeigt sich eine merkwürdige Umsetzung, nämlich die Abscheidung von elementarem Schwefel. Für diese Abscheidung ist es wesentlich, daß die Kupfersulfurlsg. nicht völlig gefällt ist, die Oxydation sofort durchgeführt wird und die Lsg. neben NH_3 noch Ammonsalze in reichlicher Menge enthält. Es wird an einigen Beispielen die Arbeitsweise erläutert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 952—53. 8/4. [22/2.] Dortmund-Eving, Lab. der Ges. f. Kohlentechnik m. b. H.)

MARK.

Robert Kremann, *Die Elektrochemie der Metallegierungen. I. Die Spannungskurven binärer Metallegierungen*. Die verschiedenen Legierungen werden in üblicher Weise in drei Gruppen geschieden und für jede Gruppe theoretisch in einfacher Weise die Spannungskurve abgeleitet. (Metall 1922. 15—19 25/1. Graz.)

ZAPPNER.

Robert Kremann, *Die Elektrochemie der Metallegierungen. II. Die Darstellung von Legierungen durch Fällung*. (I. vgl. Metall 1922. 15; vorst. Ref.) Zuerst wird theoretisch erörtert, wie Legierungen zu erhalten sind unter der Annahme, daß sich die wahren Gleichgewichte einstellen. Da dies aber bei gewöhnlicher Temp. selten der Fall ist, ist der praktische Verlauf der Fällungsrk. meist ein anderer. Für die B. von Legierungen bei der Fällung werden vier Wege aufgestellt und kurz erörtert. (Metall 1922. 53—55. 10/3. Graz.)

ZAPPNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Edward W. Washburn und **Louis Navias**, *Die Beziehungen des Chalcedons zu den anderen Arten der Kieselsäure*. Vff. verweisen zunächst auf die Arbeiten von FENNER (Amer. Journ. Science, SILLIMAN. [4.] 36. 331; C. 1913. II. 2159) sowie von FERGUSON und MERWIN (Amer. Journ. Science, SILLIMAN. [4.] 46. 417; C. 1919. I. 217). Vff. untersuchten einen sehr reinen typischen Chalcedon aus dem YELLOWSTONE Park und einen schwarzen französischen Flintstein; sie bringen in einer Tafel die Zahlenergebnisse. Die Best. der D. des Pulvers geschah im Pyknometer nach Erhitzen auf 400° in tiefem Vakuum. Die Umwandlungstemp. nebst Volumänderungen und die Ausdehnungskoeffizienten wurden mit Dilatometer für 60 g festgestellt, welches mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ im Vakuum gefüllt worden war. — Die D. des geglähten Chalcedons ist deutlich kleiner als die (sonst kleinste) des geschmolzenen Quarzes. — Der Brechungsindex ist bei Rohflint und Rohchalcedon gleich, etwas kleiner als bei Quarz. Nach Glühen ist er bei Flint gleich dem des Cristobalites und bei Chalcedon kleiner als die des Cristobalites und Tridymites, aber gleich dem Brechungsindex des geschmolzenen Quarzes; geglähter Chalcedon erscheint daher als eine Art geschmolzener Quarz. — Die Umwandlungspunkte nach dem Glühen sind bei Flint ca. 227° und bei Chalcedon ca. 220° , beide am ähnlichsten dem des Cristobalites. — Der Cristobalit wurde erhalten: durch 7-stdg. Glühen reinen Flintes bei 1500° mit Na_2WO_4 (Umwandlungstemp. 244°). Den Tridymit erhielt man durch 150-stdg. Glühen des Flintes bei 1300° in ähnlicher Weise (Umwandlungstemp. 117°). — Die Röntgenspektren des rohen Chalcedons, Flintes und Quarzes sind völlig gleich (ca. 25 Linien), die des geglähten Chalcedons, Flintes und des Cristobalites wieder einander gleich. Daraus schließen die Vff.,

daß Chalcedon und Flint roh aus Quarzkryställchen und gegläht aus Cristobalitkryställchen bestehen. Sie stellen die Hypothese auf, daß roher Chalcedon und Flint kolloider Quarz sind; der daraus entstehende Cristobalit behält mangels Flußmittel und Wachstumsmöglichkeit seiner Teilchen die gleiche Anordnung derselben. Die Engigkeit der Zwischenräume läßt keine Fl. hineinpressen. Die Oberflächenspannung aber vermag vielleicht durch Verzerrung der Anordnung den Brechungsindex zu ändern. Zur Stützung dieser Hypothese wurde geglähter Chalcedon sehr fein zerrieben und hieraus das Feinste (0,0023 mm Durchmesser) durch Aufschwemmen in W. gewonnen. Es ergab sich D^{25} 2,224 statt unzerrieben D^{25} 2,175, was die kleinen Porenräume beweist. (Proc. National Acad. Sc. Washington. 8. 1—5. Januar 1922. [21/11. 1921.] University of Illinois.) MOYE.

Olof Arrhenius, *Ton als ein Ampholyt*. Es wird gezeigt, daß Tone von verschiedener Herkunft u. verschiedener Rk. denselben isoelektrischen Punkt haben, u. daß die Kurve, deren Ordinaten die Geschwindigkeiten des Absitzens aus ihren Suspensionen, deren Abscissen die Konz. der H⁺-Ionen sind, denselben Verlauf zeigt wie diejenige der Gelatine. Der Ton verhält sich wie ein amphoterer Elektrolyt u. kann sich deshalb sowohl mit Säuren als mit Basen verbinden. Dies wird auch dadurch bewiesen, daß er sich mit Basen u. Säuren, ebenso mit Farbstoffen in stöchiometrischen Verhältnissen verbindet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 521—24. März 1922. [28/11. 1921.] Stockholm.) BÖTTGER.

Hans von Höfer, *Zur Entstehung des Erdöls*. Nach Mitteilungen MABERY an den Vf. können die *Erdöle Amerikas* in folgender Weise in die Gruppeneinteilung des Vf. eingereiht werden: Die *Methanöle*, dem älteren Paläozoicum (Silur, Devon, Untercarbon) angehörend, finden sich im Appalachenfeld in Pennsylvania, Westvirginien und Berea Grit; die *Naphthenöle* (Oberkreide und Tertiär) in Texas, Louisiana und Californien; die *Naphthmethanöle*, jüngeres Paläozoicum (Obercarbon und Perm), in Ohio, Indiana, Illinois und Oklahoma. Es ist dringend zu empfehlen, daß der Geologe dem Chemiker bei Übergabe von Erdölproben geologische Angaben über das V. macht. (Chem.-Ztg. 46. 317. 8/4. Wien.) JUNG.

Kuckuk, *Mitteilungen über die Erbohrung einer Radium-Sol-Quelle in Heidelberg*. Die auf Anregung von SOLOMON in Heidelberg erbohrte Mineralquelle zeigt bei einem Thermalwasserhorizont von 990 m eine Temp. von 36° und ist dadurch ausgezeichnet, daß neben gasförmiger Emanation auch gel. Ra-Salz im W. enthalten ist. KIONKA gibt einen Emanationsgehalt von 4,03 und einen Ra-Gehalt von 5,38 Macheeinheiten an. (Gas- u. Wasserfach 65. 81—83. 11/2. Heidelberg.) SCHROTH.

D. Organische Chemie.

Eric Keightley Rideal, *Die Hydrierung von Äthylen in Berührung mit Nickel*. Die Hydrierung von Äthylen wurde vorgenommen in einem weiten, an die Luftpumpe angeschlossenen Glasgefäß, in dessen Mitte ein Stück Nickelfolie an einem das Thermometer enthaltenden engen Glasrohr angebracht war. Eine äußerst akt. und gleichmäßige Katalysatoroberfläche wurde erhalten, indem das Nickelblatt im Kontakt mit einem Platindrath einige Minuten in verd. HNO₃ gelegt, dann getrocknet und die dünne Schicht von Nickelnitrat leicht durch Erhitzen über einer Wasserstofflampe zers. wurde. Die Red. wurde im App. selbst vorgenommen; die Rk. begann schnell bei 270° unter Entw. von N und dessen Oxyden, indessen trat die Red. zu einem schwarzen akt. Ni nicht unter 340° ein. — Es ergab sich, daß die Hydrierung von Äthylen mit H₂ an der Oberfläche reduzierten Ni sich nach der Hypothese von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1361; C. 1919. I. 900) erklären läßt durch die Annahme, daß die Rkk. sich in einer unimolekularen Schicht an der Oberfläche des Katalysators abspielen. Im Überschuß von H₂ ist

die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Partialdruck des Äthylens und im Überschuß von C_2H_4 dem des Wasserstoffs. Äthan wirkt als inertes Verdünnungsmittel. Die optimale Temp. liegt bei etwa 137° . Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht nur ab vom Maße der Berührung der reagierenden Gase an den freien Räumen des Katalysators, sondern auch von der Lebensdauer der Moleküle an seiner Oberfläche. Die durchschnittliche Lebenslänge von H_2 - und C_2H_4 -Molekülen an der Oberfläche bei 137° beträgt rund 8×10^{-6} Sekunden. Bei den günstigsten Berührungsbedingungen ist die katalytische Wirksamkeit der Metalloberfläche 0,04%. Die reinen Gase zeigen keine Induktionsperiode, die erst bei Verwendung von ungereinigtem Elektrolytwasserstoff durch die Ggw. von Sauerstoff verursacht wird. Beim Zutritt von Sauerstoff zum Reaktionsgemisch tritt langsam Entfernung des O_2 durch Hydrierung ein, wobei der Betrag der Hydrierung direkt proportional ist dem Partialdruck des O_2 und umgekehrt proportional dem des C_2H_4 . Darauf folgt viel schnellere Hydrierung des Äthylens. Die Lebensdauer von O_2 an der Oberfläche ist wahrscheinlich viel größer als die von C_2H_4 . Große Mengen O_2 vergiften den Katalysator irreversibel für Katalyse bei niedriger Temp. Die Hydrierung von Sauerstoff an einer Nickeloberfläche läßt sich ausdrücken durch die Gleichung $\log_{10} K = 8,82 - \frac{2538}{T}$, und die latente Verdampfungswärme des H_2 von der Oberfläche beträgt 12000 cal. für das Gramm-Mol. (Journ. Chem. Soc. London 121. 309—18. Februar. [16/1.] Cambridge, Univ.)

BEHRLE.

F. Utz, *Über Isopropylalkohol*. Zusammenstellung physikalischer, chemischer und physiologischer Eigenschaften; Verwendbarkeit in verschiedenen Industriezweigen, insbesondere als Lösungsmittel. (Dtsch. Parfümerieztg. 8. 38—39. 10/3. 49—50. 25/3.)

HESSE.

A. Michels, *Entmischungerscheinungen beim System Isobutylalkohol und Wasser*. Ausgehend von der Vermutung, daß bei dem genannten System nach der VAN DER WAALSchen Theorie ein Maximum der Dampfdruckkurve sich durch die Entmischungskurve hinschiebt, wurden PT , TX u. PX der Dreiphasenlinie zwischen den Dampfdruckkurven von 60 — 140° bestimmt. Als oberer kritischer Endpunkt wurden festgestellt: T 132,8, P 332,5 und X 0,37, während einige Daten über die PT -Projektion der Kurve gesammelt wurden. Hierbei ergab sich aber, daß die Dampfdrucklinien zwar ein Maximum zeigen, dessen genaue Lage aber schwierig zu ermitteln ist, so daß nicht ausgemacht erscheint, ob die anfangs erwähnte Vermutung richtig ist oder das Maximum mit dem oberen kritischen Punkt zusammenfällt. Die Mischbarkeit hat an der wasserreichen Seite ein Minimum bei $X = 0,07$ und $T = \text{ca. } 58^\circ$ (X ausgedrückt in Gew.-%). Der Kp. des reinen Isobutylalkohols ergab sich zu 107,47, die D. zu 0,8197. Die Mittellinie in der T_x -Darst. lief für die Strecke von 132 bis -10° auffallend genau gerade. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 53. 28/3. [25/2])

GROSZFELD.

Arthur R. Ling und **Dinshaw Rattonji Nanji**, *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Gluconsäure*. Vff. haben das Verf. von HERZFELD und LENART (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1919. 122; C. 1919. III. 44) verbessert, indem sie an Stelle von Br eine Lsg. von $CaBr_2$ verwenden und aus dieser durch Einleiten von Cl (1 Blase in 1 Sekunde) das Br in Freiheit setzen; sie kommen dadurch mit etwa 26% der Menge des von HERZFELD und LENART (l. c.) verwendeten Br aus. Die Temp. wird während der Rk. auf 45 — 50° gehalten. Verwendet wird eine 20%ig. Lsg. von Glucose, die als Katalysator 0,025% Co-Nitrat enthält. Zum Neutralisieren der gebildeten Säure wird von Zeit zu Zeit $CaCO_3$ zugesetzt. Die Rk. ist in etwa 4 Stdn. beendet; die Lsg. enthält das Ca-Salz der Gluconsäure, $CaCl_2$ u. $CaBr_2$. Es lassen sich etwa 90% der theoretischen Ausbeute gewinnen.

(Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 28—29. 15/2. 1922. [25/12.* 1921.] Birmingham, Univ.) RÜHLE.

Heinrich Biltz und Hans Paetzold, *Über die beiden Modifikationen des Glykokolls; zugleich ein Beitrag zur Technik des Methylierens mit Diazomethan.* Aus was. Lsg. scheidet sich Glykokoll bekanntlich in 2 Formen ab: bei langsamer Krystallbildung in großen Tafeln, beim Versetzen mit A. in spießigen Nadeln. E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2915; C. 1909. II. 1328) stellte fest, daß beide Modifikationen sich bei der Chlorierung zu salzsaurem Acetylchlorid in bezug auf Ausbeute und Eigenschaften des erhaltenen Prod. verschieden verhalten. Ebenso verhielt sich auch *Alanin*, und FISCHER neigte zu der Ansicht, es könne sich beim Glykokoll um verschiedene Zustände handeln, die auf Isomere schließen lassen. FALK und SUGIURA (Journ. Biol. Chem. 34. 29; C. 1919. I. 85) fanden weitere Unterschiede und zwar im Zersetzungspunkt, bei der Best. des N-Gehalts nach VAN SLYKE und bei der Bromaufnahme aus Br-Dampf. Sie zogen für die 2 Formen die offene Formel einer Aminoessigsäure, $H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$ und die betainartige Ringformel eines inneren Salzes $H_3N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ in Betracht. Da die Chlorierungsergebnisse FISCHERS für die Nadelform die offene Formel lediglich wahrscheinlich machen, sollte ein sicherer Entscheid hierüber durch die Umsetzung der beiden Formen mit *Diazomethan* zu treffen sein, das nach BILTZ und MAX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2327; C. 1921. I. 288) in mildester Weise am N stehenden Wasserstoff methyliert.

Glykokoll wurde dargestellt nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1507; C. 1903. I. 1302) und CURTIUS und WELDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 868; C. 1910. I. 1792), während die Vorschrift von AUGER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 5; C. 99. I. 420; vgl. SASAKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 164; C. 1921. I. 450) sich weniger bewährte. Aus dem salzsauren Ester wurde das freie Glykokoll über das Cu-Salz fast quantitativ und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus W. in der Plattenform erhalten. Die Nadelform ergab sich beim Versetzen der lauwarmen Lsg. von Glykokoll in der 3—4fachen Menge W. mit dem mehrfachen Raume an entwässertem A. Den Nadeln sind manchmal Plättchen beigemischt und der A. wird besser durch Aceton ersetzt. Beide Formen werden durch Diazomethan gleichmäßig wenig angegriffen, erst in einigen Stdn. wurde die N-Entw. lebhafter. Eine Methylierung des Glykokolls war aber trotzdem nicht eingetreten, vermutlich hatte das Diazomethan auf den beigemischten CH_3OH eingewirkt. Es gelang aber, durch Zusatz von *Wasser*, von dem schon einige Tropfen genügten, eine stürmische N-Entw. hervorzurufen, wobei die Hauptmenge Glykokoll in etwa 10 Minuten in Lsg. ging. Weitere Zugabe von Diazomethan und einigen Tropfen W. löste den Rest, und nach Abdunsten des Ae. blieb eine fast farblose, feuchte Krystallmasse zurück, die sich als *Betain* herausstellte, das als Hydrochlorid vom F. 235° (k. Th.) unter Aufschäumen identifiziert wurde. Beide Formen ergaben an Rohprod. die berechnete Menge Betain. Wie hier erwies sich W. auch bei anderen Methylierungen als Katalysator.

Zur Unters. der Zersetzungstemp. der beiden Formen, die dadurch erschwert wird, daß Glykokoll keinen scharfen Zersetzungspunkt aufweist, sondern sich bei etwa 230° leicht bräunt, bei etwa 235° dunkelbraun wird und bei etwa 240° unter Zers. aufzuschäumen beginnt, wurden beide Präparate bei 100—103° getrocknet u. dann fein gepulvert. Wie FALK und SUGIURA fanden Vff., daß die Zersetzungsercheinungen bei den Platten regelmäßig um einige Grade niedriger auftreten als bei den Nadeln. Es stellte sich heraus, daß dies darauf beruht, daß die Krystalltafeln des plattenförmigen Glykokolls Mutterlaugeneinschlüsse auch bei höherer Temp. festhalten, die beim angewandten Trockenverf. bei 100° nicht abgebenen

wurden und die Zersetzungstemp. herabdrückten. Der Zersetzungspunkt wurde bei beiden Formen gleich gefunden, wenn sie bei 130° getrocknet und nach dem Zerreiben nochmals 9 Stdn. auf dieser Temp. gehalten wurden. — Nach FALK und SUGIURA sollte die Nadelform aus Bromdampf 2 Atome Br aufnehmen und die Plattenform nur etwa eines, welche Br-Mengen beim Stehen der roten Bromide an der Luft sich wieder abspalteten unter Rückbildung von Glykokoll. Vf. stellen demgegenüber fest, daß beide Formen immer das gleiche Quantum Br, wenn auch wechselnd je nach der Konz. des Br-Dampfes, aufnahmen u. im Vakuumexsiccator über feuchtem KOH wieder abgaben. — Die Chlorierung der beiden Formen mit PCl_5 in Ggw. von Acetylchlorid ergab übereinstimmend mit E. FISCHER bei der Plattenform 16 bzw. 15–20% und bei der Nadelform 36 bzw. 50% salzsaures Aminoacetylchlorid. Die Trocknung beider Präparate bei 130° während 9 Stdn. beseitigte die Unterschiede in den Ausbeuten, ebenso wurden alle erhaltenen Proben von salzsaurem Aminoacetylchlorid durch A. in die langen Nadeln des salzsauren Glykokolläthylesters vom F. 144° (k. Th.) übergeführt. — Hieraus ergibt sich, daß die beim Glykokoll vermutete Isomerie nicht besteht. Geringe Beimengungen von Mutterlauge in der einen Krystallform verursachen recht wesentliche Änderungen im chemischen und physikalischen Verh. Ebenso dürften sich auch die beim Alanin gefundenen Unterschiede aufklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1066 bis 1073. 8/4. [3/3.] BEHRLE.

L. de Hoop, *Neue Auffassungen über die Konstitution der Kohlenhydrate* Unter kritischer Besprechung der Ergebnisse von P. KARRER (vgl. Helv. chim. Acta 4. 811; C. 1922. I. 405) scheint, so sehr die Ansicht KARRERS durch ihre Einfachheit und Glaubwürdigkeit befriedigt, doch noch viel Arbeit nötig zu sein, um alle Schwierigkeiten aufzuheben. (Chem. Weekblad 19. 106–7. 18/3. [März.] Delft, Lab. f. Chem. Technol.) GROSZFELD.

H. I. Waterman und M. J. van Tussenbroek, *Die Bildung von Ameisensäure bei Zersetzung von Glucose in alkalischer Lösung*. Durch Vers. wird bewiesen, daß bei der Zers. von Glucose in n-NaOH bei Zutritt von Luft Ameisensäure gebildet wird; CO_2 scheint anfangs nicht gebildet zu werden, sondern tritt erst später auf. 10 g Glucose in 200 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -haltiger ca. n-NaOH lieferte bei 18–23° folgende Ausbeuten, wobei täglich 7 $\frac{1}{2}$ Stdn. Luft durchgeleitet wurde:

Stdn.	Reduz. Stoffe, be- rechn. als Glucose	Ameisen- säure	Stdn.	Reduz. Stoffe, be- rechn. als Glucose	Ameisen- säure
0	9,27 g	0 g	75	1,40 g	1,13 g
15	7,50 „	0,17 „	100 $\frac{1}{2}$	0,64 „	1,35 „
30	4,96 „	0,44 „	142 $\frac{1}{2}$	0,31 „	1,66 „
60	2,13 „	1,00 „			

CO_2 wurde nicht gebildet, da mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ selbst im Überschuß kein Nd. entstand. Wohl bildete sich CO_2 bei analogem Vers. bei 9–12°, aber unregelmäßig. (Chem. Weekblad 19. 135–36. 1/4. [März.] Delft, Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GR.

William Howieson Gibson, Rebecca Duckham und Ruth Fairbairn, *Die Produkte der Nitrierung des Toluols*. Da schon anfangs 1915 die Füllung von Explosivgeschossen mit rohem anstatt umkrystallisiertem Trinitrotoluol bewerkstelligt werden mußte, wurde, um eine Lücke der Literatur anzufüllen, die Menge an Mono-, Di- und Trinitrotoluolen in jedem Stadium der Darst. wie auch das Verh. des Trinitrotoluols unter verschiedenen Temperaturbedingungen bestimmt. Die Resultate wurden immer mittels thermischer Analyse gefunden, und eine allgemeine Methode für ternäre Mischungen ausgearbeitet, die darauf beruht, daß bekannte und unbekannte Mischungen vom selben zweiten Krystallisationspunkt erhalten werden.

Mononitrierung. Da hierbei hauptsächlich *o*- und *p*-Nitrotoluol entsteht, wurde zunächst die Schmelzkurve dieses binären Systems und dann auch die von *m*- und *p*-Nitrotoluol aufgezeichnet. Hierauf wurde der Teil des ternären Schmelzdiagramms *o*-, *m*- und *p*-Nitrotoluol festgelegt, der in der Gegend kleiner Prozentzahlen an *m*-Nitrotoluol liegt. — Der Erstarrungspunkt von technischem Nitrotoluol ist schwer zu ermitteln, da er nicht weit von dem des Eutektikums liegt und die Gefahr der Überkühlung sehr groß ist. Der zweite Krystallisationspunkt ist indessen gut definiert, da das Eutektikum ungefähr 85% der Mischung ausmacht. Größere Genauigkeit wurde daher dadurch erzielt, daß zuerst der zweite Krystallisationspunkt der ursprünglichen Mischung und dann nach Zufügen der gleichen Menge *p*-Nitrotoluol der anfängliche Erstarrungspunkt ermittelt wurde. Die kleine vorhandene Menge an *m*-Nitrotoluol kann als *o*-Nitrotoluol in Rechnung gestellt werden, da sich hierbei der Betrag der Schmelzpunktserniedrigung ziemlich gleich bleibt. Das Eutektikum des *o*- und *p*-Prod. liegt bei 75% *o*- und 25% *p*-Nitrotoluol. — Die Nitrierung von *Toluol* wurde mit wechselnder Konz. der Nitriersäure wie auch bei verschiedenen Temp. durchgeführt, was aber die Zus. des Endprod. nicht wesentlich beeinflusste. Es entstehen 61–63% *o*-Nitrotoluol, 33,5–32% *p*-Nitrotoluol und 4,5–4,2% *m*-Nitrotoluol.

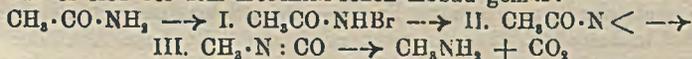
Dinitrierung. Da *o*-Nitrotoluol bei der Nitrierung 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol gibt, ist die Schmelzkurve dieser beiden Isomeren wichtig; ihre Zahlen stimmten aber nicht gut überein mit den von GIUA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1721; C. 1914. II. 216) angegebenen. *m*-Nitrotoluol ergibt 3,4-, 2,3- und 2,5-Dinitrotoluol, weshalb zuerst die binären Schmelzkurven der 3 Isomeren und dann das ternäre Schmelzdiagramm aufgestellt wurden. — Jedes der 3 Isomeren wie auch das technische Nitrotoluol wurden folgendermaßen nitriert: Bei 40–45° wurden 50 g Nitrotoluol zu 240 g Nitriersäure (77% H_2SO_4 , 11,3% HNO_3 und 11,7% W.) zugefügt, die Temp. schließlich auf 70° gesteigert und 30 Minuten beibehalten. Dann wurde mit 40 ccm W. verd. und das Prod. abgeschieden und getrocknet. Ausbeute etwa 91%. *p*-Nitrotoluol gab nur 2,4-Dinitrotoluol, F. 69,7°; *o*-Nitrotoluol gab eine Mischung von 2,4- (66,6%) und 2,6-Dinitrotoluol (33,3%); *m*-Nitrotoluol ergab 3,4- (etwa 55%), 2,3- (etwa 25%) und 2,5-Dinitrotoluol (etwa 20%). Die rohen Nitrotoluole zeigten nach der Nitrierung einen Krystallisationspunkt schwankend zwischen 55,6 und 56,7°, das technische Nitrotoluol einen von 56°. — Die Zus. des technischen Dinitrotoluols kann daher angenommen werden als 2,4-Dinitrotoluol 74,8%, 2,6-Dinitrotoluol 20,7%, 3,4-Dinitrotoluol 2,5%, 2,3-Dinitrotoluol 1,1% u. 2,5-Dinitrotoluol 0,9%.

Trinitrierung. Zur Nitrierung jedes der isomeren Mononitrotoluole wurden 100 g mit 1000 g Nitriersäure (78% H_2SO_4 , 17,5% HNO_3 , 4,5% W.) von 50–120° während 5 Stdn. erhitzt, worauf das Nitrierprod. mit W. ausgefällt wurde. *o*-Nitrotoluol gab 156 g 2,4,6-Trinitrotoluol, F. 79,8°; *p*-Nitrotoluol 158 g, F. 80,2°; *m*-Nitrotoluol eine Mischung von Trinitrotoluolen, F. 73,8°. — Rohes Trinitrotoluol kann angesehen werden als aus 3 Komponenten bestehend: 1. reines 2,4,6-Trinitrotoluol; 2. eine Mischung der Trinitrotoluole aus *m*-Nitrotoluol; 3. rohes Dinitrotoluol vom Krystallisationspunkt 56°, dessen Ggw. auf ungenügende Nitrierung unter Fabrikbedingungen zurückzuführen ist. Für diese 3 Stoffe wurden die binären Schmelzkurven und das ternäre Schmelzdiagramm aufgezeichnet, aus denen der Gehalt des rohen Trinitrotoluols an diesen 3 Prodd. erschlossen werden kann. Der Verlust bei den Reinigungsprozessen wie Zentrifugieren, Waschen mit k. A. oder dem Sulfitprozeß hängen von der Zus. des rohen Trinitrotoluols ab. Der letzte Prozeß erhöht den Krystallisationspunkt nur um 2,4° durch Entfernen der isomeren Trinitrotoluole, und wenn er ein Material vom Krystallisationspunkt 80° ergeben soll, muß das Ausgangsmaterial daher schon einen ziemlich hohen Erstarrungspunkt haben

— WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 704; C. 1914. I. 1417) stellte bei der Nitrierung von Toluol nur das 2,4,6-, 2,3,4- und 3,4,6-Trinitrotoluol fest. Von diesen wurden die binären Schmelzkurven und das ternäre Schmelzdiagramm ermittelt. Das ternäre Eutektikum hatte den Krystallisationspunkt 44,4° und die Zus. von 43,5% des 2,4,6-, 20% des 2,3,4- und 36,5% des 3,4,6-Trinitrotoluols. Da jedoch das Trinitrationsprod. von m Nitrotoluol beim Zufügen von 2,4,6-Trinitrotoluol eine Schmelzkurve mit einem Minimum 38,4° (entsprechend 44,5% 2,4,6-Trinitrotoluol) ergab, mußte hier noch ein anderes Isomeres vorliegen. Zunächst wurde daher von BRADY, DREW und andern (Journ. Chem. Soc. London 117. 876. 1615. 119. 98; C. 1920. III. 540. 1921. I. 616. 1921. III. 158) die Nitrierung der selteneren Dinitrotoluole untersucht. 2,3-Dinitrotoluol gab 16% und 2,5 Dinitrotoluol 13%, 2,3,6-Trinitrotoluol, während die Nitrierung von 3,4-Dinitrotoluol 83%, 3,4,6- und 17% 2,3,4 Trinitrotoluol lieferte. Hieraus ließ sich ermitteln, daß Trinitrotoluol 95,5% an 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,9% an 3,4,6-Trinitrotoluol, 1,3% an 2,3,4-Trinitrotoluol und 0,3% an 2,3,6-Trinitrotoluol enthält. (Journ. Chem. Soc. London 121. 270—83. Februar. [17/1.] Woolwich, Royal Arsenal.)

BEHRLE.

Ernst Beckmann und Erich Correns, *Zum Hofmannschen Abbau der Säureamide in Amine.* (Unter Mitwirkung von Otto Liesche.) Ein Beweis für den Schluß, daß es sich bei dem HOFMANNschen Abbau gemäß:



um einen Vorgang, wie bei der BECKMANNschen Umlagerung handele (GRÄBE u. ROSTOVZEFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2747; C. 1902. II. 639. SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2336. 3356; C. 1909. II. 352. 1429), war durch den Nachweis möglich, daß die Substitutionsregeln im Benzolkern bei Anwendung eines aromatischen Säureamids mit bestimmt dirigierendem Phenylrest in beiden Fällen nicht gelten. Nach der Phenylregel von MONTAGNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1479; C. 1918. II. 807) steht bei Eintritt einer intramolekularen Umlagerung der Substituent vor und nach der Wanderung an gleicher Stelle. Da Br scharf und fast ausschließlich nach o- und p Stellung dirigiert, wurde m-Brombenzamid dem HOFMANNschen Abbau unterworfen (Einw. von Br in wss. KOH ca. $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 70—75° und Dest. mit Dampf). Die entstandene Base, als Acetylderiv. isoliert, erwies sich als *m*-Bromanilin. Bei der Rk. muß also eine Umlagerung stattgefunden haben, die nur zwischen II. u. III. gedacht werden kann. Die Verschiebung des Radikals findet wie bei der BECKMANNschen Umlagerung statt. In einer Phase erfolgt Wanderung der Bromphenylgruppe, wobei die Bindestelle in m-Stellung erhalten bleibt. Daß keine o- und p-Verb., deren B. durch einfache H-Verschiebung am Ring erfolgen könnte, entstehen, deutet auf eine nahe Beziehung, etwa schwache Nebenbindung, schon vor der Umlagerung zwischen N und dem m-C-Atom des Phenylrestes hin. Die HOFMANNsche Rk. ist als Ganzes genommen ein Abbau, in deren Verlauf eine intramolekulare Umlagerung analog der BECKMANNschen erfolgt. Ob dabei intermediär monovalenter N (SCHROETER, l. c. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1201; C. 1911. II. 85) oder eine Nitriloxylform (WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1667. 42. 803. 816. 4207; C. 1907. I. 1677. 1909. I. 1151. 1909. II. 1930) auftritt, ist durch den Vers. noch nicht entschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 843—51. 8/4. [18/2.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.)

BENARY.

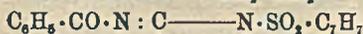
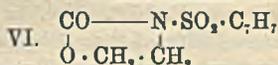
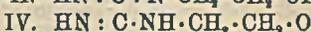
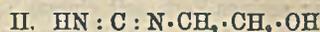
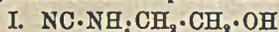
Ernst Beckmann und Erich Correns, *Zur Umwandlung von Methylanilinchlorhydrat in Toluidinchlorhydrat (Wanderung des Methylrestes in den Benzolkern).* (Unter Mitwirkung von Otto Liesche.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 848; vorst. Ref.) Die Umwandlung wird von A. W. v. HOFMANN u. C. A. MARTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 742. 5. 720) als Austausch eines Phenyl-H gegen CH₃,

d. h. als intramolekulare Rk. aufgefaßt, dagegen von A. MICHAELIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2107) als bimolekulare unter primärer Abspaltung von CH_2Cl . Ist letztere Auffassung zutreffend, so waren neben den entstehenden primären Basen auch neugebildete sekundäre und tertiäre zu erwarten. Zur Klärung der Frage wurde Methylanilinchlorhydrat ohne Zusatz verschiedenen Temp. ausgesetzt, ferner der Einw. von AlCl_3 u. ZnCl_2 , um zu prüfen, ob die FRIEDEL-CRAFTSche Rk. die Kernsubstitution begünstigt u. die B. der Toluidine bei niedriger Temp. ermöglicht, und schließlich den Bedingungen der BECKMANNschen Umlagerung für schwer umzulagernde Oxime unterworfen. Zur Prüfung auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine diente die HINSBERG'sche Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3526; C. 1901. I. 310). Bei positivem Ausfall ergab die blutrote Färbung mit 1 Tropfen konz. HNO_3 das Vorliegen von primärer Base. Die Chlorkalkrk. ist hier nicht anwendbar, weil Anilin im Ausgangsmaterial und in den Reaktionsprodd. leicht enthalten ist. Nachweis der tertiären Amine gelingt scharf mit Metaphosphorsäure (SCHLÖMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1020; C. 93. II. 44), der von tertiären neben sekundären mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (E. FISCHER, LIEBIGS Ann. 190. 184).

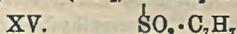
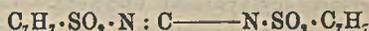
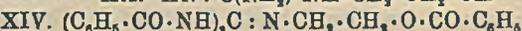
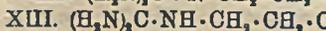
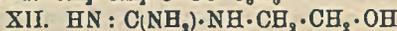
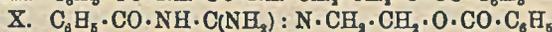
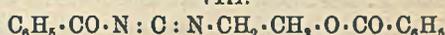
Reines *N*-Methylanilinchlorhydrat gab nun bei der Dest. (235°) nur sekundäres Amin, beim Erhitzen im Rohr 3 Stdn. auf 260° ein Gemisch von etwa gleichen Teilen primärer und sekundärer Amine und 4 Stdn. im Rohr bei 310° (in sd. $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) reichliche B. von tertiärer Base. — Beim Schmelzen mit gleicher Menge AlCl_3 bei 30° lebhaftes Rk., Temp. steigt rasch auf 180° , beim Abkühlen braune glasartige M. einer Doppelverb. mit AlCl_3 . Daraus kein primäres Amin, ebenso nicht beim Erhitzen der Doppelverb. 3 Stdn. auf 230° . — Bei 3-stdg. Erhitzen mit AlCl_3 auf 240° nur Spuren von primärem Amin. Auch bei Temp. bis 260° kein merklicher Einfluß des AlCl_3 . Vers. mit ZnCl_2 ergaben nur den Unterschied, daß die analoge Doppelverb. schon bei 280° übergeht unter B. etwa gleicher Teile primären und sekundären Amins. — *Methylanilin* mit konz. H_2SO_4 im Rohr auf 100° 3 Stdn. erhitzt, gab kein primäres Amin, Einleiten von HCl unter Kühlung in eine Lsg. in Eg. und Essigsäureanhydrid, dann 3-stdg. Erhitzen auf 150° und Verseifen nur sekundäre Base. — Die B. tertiärer Basen spricht für eine bimolekulare Rk. nach vorübergehendem Zerfall in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ u. CH_2Cl . Daß die für Oxime gültigen Umlagerungsbedingungen die Rk. nicht bewirken, stützt diese Anschauung. Die Rk. ist keine der BECKMANNschen Umlagerung analoge Austauschrk. Das Methyl wird bei der zweiten anzunehmenden Teilrk. den allgemeinen Substitutionsregeln entsprechend in o- und p-Stellung dirigiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 852—56. 8/4. [18/2.] Berlin-Dablem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) BEN.

Emil Fromm, *Synthesen mit Cyanamid, Cyanamidoäthylalkohol und Guanidoäthylalkohol* (gemeinsam mit Ernst Honold). Die Salze des Cyanamids werden durch Glykolechlorhydrin in *Cyanamidoäthylalkohol* übergeführt, der in den offenen tautomeren Formeln I. und II. oder in den beiden tautomeren Ringsformen III. und IV. reagieren kann. Mit p-Toluolsulfochlorid und Alkali bildet er ein Monotoluolsulfonat (V.), dessen Konst. dadurch festgelegt ist, daß es durch verd. H_2SO_4 in das Lacton VI. übergeht, mit Anilin s. Diphenylharnstoff liefert und mit Benzoylchlorid das Toluolsulfonatbenzoat (VII) gibt. Mit Benzoylchlorid und NaOH entsteht das Dibenzoat VIII., das sich in konz. H_2SO_4 löst u. durch W. als Dibenzoyl- β -oxyäthylharnstoff (IX.) wieder gefällt wird. Durch Anilin entsteht aus Dibenzoylcyanamidoäthylalkohol (VIII.) Benzanilid und s. Phenylbenzoylharnstoff, durch NH_3 in alkob. Lsg. der *Dibenzoylguanidoäthylalkohol* (X). Letzterer läßt sich nach SCHOTTEN BAUMANN nicht weiter benzoylieren und zerfällt in alkob. Lsg. mit einigen Tropfen HCl leicht unter Abspaltung von Benzoylharnstoff. Obgleich das Toluolsulfonat sich von der Formel IV. und das Dibenzoat von II. ableitet, so zeigten entsprechende Vers., daß II. und IV. nicht nebeneinander im Rohprod. ent-

halten sind, sondern derselbe Körper bald nach II., bald nach IV. reagiert. — Durch Einleiten von NH_3 in die sd. alkoh. Lsg. von Cyanamidoäthylalkohol entsteht der *Guanidoäthylalkohol*, dem die Formeln XI., XII. und XIII. entsprechen. Benzoylchlorid bildet daraus ein Tribenzoat (XIV.), das in alkoh. Lsg. mit verd. HCl s. Dibenzoylharnstoff abspaltet. Mit Toluolsulfochlorid und NaOH wird der Guanidoäthylalkohol übergeführt in ein Ditoluolsulfonat (XV.), das mit k. verd. H_2SO_4 Ammoniak abspaltet unter B. von XVI.



VIII.



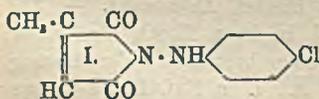
Experimentelles. *Cyanamidoäthylalkohol*. 20 g Glykolchlorhydrin werden tropfenweise zu einer gut gekühlten Lsg. von 20 g Cyanamidnatrium in 30 g W. gegeben, bezw. 100 g Kalkstickstoff in 250 g W. werden auf dem Wasserbad mit 20 g Glykolchlorhydrin umgesetzt (2 Stdn.). Zur Zers. der Na-Verb. wird mit HCl angesäuert, dann eingedampft, wodurch der Cyanamidoäthylalkohol, jedoch nie ganz frei von HCl , erhalten wird. Wird zers. durch KMnO_4 oder H_2O_2 . Gibt mit Anilin s. Diphenylharnstoff. In jedem Verhältnis l. in W. und A., kann aus der alkoh. Lsg. durch Ä. als Öl gefällt werden. — *3-p-Toluolsulfonyl-[1,3-oxazolidon-2]-imid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (V.). Aus Cyanamidoäthylalkohol, 10—12 Stdn. mit p-Toluolsulfochlorid geschüttelt. Aus A. körnig-kristallinisch, aus W. dicke weiße Nadeln vom F. 128°. Unl. in Ä., all. in den meisten Lösungsm. Addiert NH_3 nicht. — *3-p-Toluolsulfonyl-[1,3-oxazolidon-2]*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ (VI.). Aus der vorigen Verb. mit verd. H_2SO_4 . Aus A. Krystalle, F. 193°. Unl. in Ä. u. W., l. in h. organischen Lösungsm. — *3-p-Toluolsulfonyl-[1,3-oxazolidon-2]-imidbenzoat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (VII.). Aus V. mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Nadeln aus A., F. 117°. Unl. in Ä. und W. Spaltet mit verd. H_2SO_4 Benzoesäure und NH_3 unter B. von VI. ab. — Das Monotoluolsulfonat des Cyanamidoäthylalkohols (V.) gibt mit Anilin in Ggw. von oder ohne W. s. Diphenylharnstoff, F. 235°. — *Dibenzoyl-β-oxyäthylcarbodiimid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (VIII.). Aus Cyanamidoäthylalkohol mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Nadeln aus A., F. 165°. Unl. in Ä., beständig gegen k. H_2SO_4 . Wird beim Verseifen mit Säuren oder Alkalien zers. — s. *Phenylbenzoylharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus VIII. mit Anilin in alkoh. Lsg. unter Rückfluß (1/2 Stde.). F. 201°. Wl. in A., l. in Alkali, durch HCl daraus fällbar. Als Nebenprod. entsteht hierbei *Benzanilid*. — *Dibenzoyl-β-oxyäthylharnstoff*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (IX.). Zu VIII. in konz. H_2SO_4 wird unter guter Kühlung langsam W. zugegeben; fällt dann bei einer bestimmten Verdünnung aus. Krystalle aus W., F. 176°. Ll. in A., unl. in Ä., l. in NaOH und daraus fällbar durch HCl . — *Dibenzoyl-β-oxyäthylguanidin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ (X.). Aus VIII. in alkoh. Lsg. mit NH_3 -Gas (1 Stde.). Nadeln aus A., F. 150°. Unl. in Ä. u. W. Wird durch Kochen mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg. vollständig zers. — *Monobenzoylharnstoff*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$. Beim Erhitzen der vorigen Verb. in A. mit einigen

Tropfen HCl oder HBr (5 Minuten). — *Guanidoäthylalkohol* (XI. und XII.). Aus Cyanamidoäthylalkohol in alkoh. Lsg. durch Einleiten von NH_3 unter Rückfluß (2 Stdn.). In A. und W. in jedem Verhältnis 1, wird durch Ä. als Öl gefällt. Ist stets HCl-haltig, die letzten Spuren von HCl konnten auch durch Kochen mit feuchtem Ag_2O nicht entfernt werden. — *Tribenzoyl- β -oxyäthylguanidin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_3$ (XIV.). Aus Oxyäthylguanidin mit Benzoylchlorid und NaOH. Krystalle, F. 156°. Wl. in A., zl. in Aceton, unl. in Ä. und W. — *s. Dibenzoylharnstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus der vorigen Verb. mit einigen Tropfen HCl unter Rückfluß ($\frac{1}{2}$ Side). Krystalle aus A., F. 197°. — *N,N'-Ditoluolsulfonyl- β -oxyäthylguanidin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$ (XV.). Aus Oxyäthylguanidin in NaOH mit p-Toluolsulfochlorid. Aus A. glänzende Plättchen vom F. 163°. Unl. in Ä., ll. in h. Aceton. — *Verseifungsprod. des N,N'-Ditoluolsulfonyl- β -oxyäthylguanidins*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$ (XVI.). Aus der vorigen Verb. mit verd. H_2SO_4 bei 10 minutigem Kochen. Aus A. oder Aceton Krystalle vom F. 206°. Unl. in Ä. und NaOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 902—11. 8/4. [16/1.])

BEHRLE.

Frederick Daniel Chattaway und Deric William Parkes, Isomere Citraconylhydrazide. Eine äth. Lsg. von Citraconsäure gibt mit p-Chlorphenylhydrazid zunächst ein farbloses Salz, das aber rasch unter zweimaliger Wasserabspaltung zuerst in das entsprechende Hydrazid der Citraconsäure und dann in Citraconyl-p-chlorphenylhydrazid übergeht. Letzteres existiert in 2 Formen, die, analog den Phthalyhydraziden, als zur α - und β -Reihe gehörig angesprochen werden. Die α -Citraconylhydrazide sind gelb, Konst. analog I., die β -Citraconylhydrazide farblos, Konst. analog II. Für die Derivv. der β -Reihe sind 2 Konfigurationen möglich — wie auch für die Salze und Hydrazide der Citraconsäure. Obgleich hier anscheinend chemische Individuen und nicht Mischungen der beiden Isomeren vorliegen, kann den betreffenden Verb. zurzeit doch keine der beiden Formeln mit Bestimmtheit zugeteilt werden. — Wird die Citraconsäure durch ihr Anhydrid ersetzt, so bilden sich sofort die Hydrazide. Die α -Citraconylhydrazide geben beim Versetzen der alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen wss. Alkalihydroxyds eine hochrote Farbe, die beim Erwärmen bzw. längeren Stehen verblaßt und beinahe verschwindet. Die Citraconsäurehydrazide zeigen die Rk. nicht, wohl aber die bisher untersuchten Citraconanile. Die β -Citraconylhydrazide lösen sich in verd. Alkali und fallen beim Ansäuern wieder unverändert aus. Sie reduzieren eine warme ammoniakal. AgNO_3 -Lsg., die NaOH enthält.

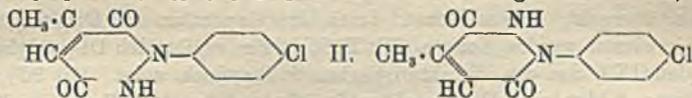
Experimentelles. p-Chlorphenylhydrazinsalz der Citraconsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Aus den Komponenten in Ä. Fast farblose, krystallinische M., aus Ä. oder A. kompakte Prismen, F. 119° bei raschem Erhitzen unter Abspaltung von W. Schwach gelb l. in W., die Lsg. reagiert sauer. Wird durch Alkalihydroxyde in die Komponenten aufgespalten, geht beim Kochen der wss. Lsg. über in Citraconsäure-p-chlorphenylhydrazid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Darst. aus Citraconsäureanhydrid und p-Chlorphenylhydrazin in Ä. Wird mit A. von den gleichzeitig entstandenen Citraconylhydraziden getrennt. Aus Chlf. mit PAe. gefällt orangefarbene, krystallinische Klümpchen. F. 142—143° bei schnellem Erhitzen unter Wasserabspaltung. — α -Citraconyl-p-chlorphenylhydrazid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ (I.). Aus der vorigen Verb. durch



Wasserabspaltung am besten durch Erhitzen über den F., wobei neben wenig β - das α -Citraconylhydrazid in der Hauptmenge entsteht. Aus h. A. kompakte, hellgelbe Krystalle, F. 140,5°. — β -Citraconyl-p-chlorphenylhydrazid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ (II.).

Bleibt bei der Darst. des α -Isomeren nach der Extraktion mit A. zurück. Aus Eg. (nach Umfällen aus verd. Alkali mit HCl) in farblosen Blättchen, die bei ca. 295° unter Zers. zu schmelzen beginnen. — *Citraconsäure-p-bromphenylhydrazid*,

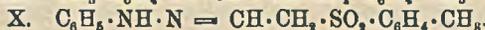
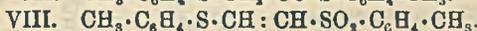
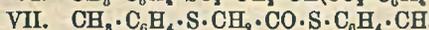
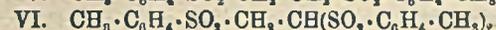
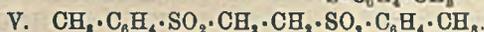
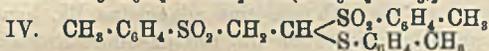
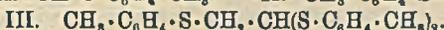
$C_{11}H_{11}O_2N_2Br$. Aus Chlf. + PAe. in orangegelben Klümpchen. F. 130° unter Wasserabspaltung. — α -Citraconyl-*p*-bromphenylhydrazid, $C_{11}H_9O_2N_2Br$. Aus A. in glänzend gelben Krystallen, F. 129° . — β -Citraconyl-*p*-bromphenylhydrazid. Aus Eg. in dünnen, farblosen Platten, F. 290° unter Zers. — Die Rk. zwischen Citraconsäureanhydrid und 2,4-Dichlorphenylhydrazin verläuft rascher als bei den vorigen Verbb. und das β -Isomere bildet sich in geringerem Betrag. — α -Citraconyl-2,4-dichlorphenylhydrazid, $C_{11}H_8O_2N_2Cl_2$. Aus h. A. in hellgelben Prismen, F. 126° . —



β -Citraconyl-2,4-dichlorphenylhydrazid. Aus h. Eg. in farblosen Krystallen, schm. nicht unter 320° , bei höherer Temp. Schwärzung und Zers. — α -Citraconyl-2,4-dibromphenylhydrazid, $C_{11}H_9O_2N_2Br_2$. Aus A. in schwach gelben, haarfeinen Nadeln, F. 145 — 146° . Die β -Verb. konnte nicht isoliert werden. — Citraconsäure-*o*-tolylhydrazid, $C_{12}H_{14}O_2N_2$. Aus Aceton in kompakten, gelben, rhombischen Platten, F. 132° unter Aufschäumen und Wasserabspaltung. Sll. in Ä., A. und Eg., wl. in Bzl, CS_2 und PAe. Geht beim Erhitzen auf 135° über in α -Citraconyl-*o*-tolylhydrazid, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, aus A. dünne gelbe Platten, F. 135° , und β -Citraconyl-*o*-tolylhydrazid, aus A. dicke, farblose Prismen, F. 252 — 253° . Wl. in A. — β -Citraconyl-*p*-tolylhydrazid, $C_{12}H_{14}O_2N_2$. Aus A. glänzende, farblose Prismen, F. 259° . Wl. in A. Die Mutterlauge der Darst. aus Citraconsäureanhydrid und *p*-Tolylhydrazin enthält noch Citraconsäure-*p*-tolylhydrazid, gelbe Klümpchen, die beim Erhitzen in α -Citraconyl-*p*-tolylhydrazid, F. 169° (vgl. FICHTER und FÜEG, Journ. f. prakt. Ch. [2.] 74. 297; C. 1906. II. 1820) übergehen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 283 bis 288. Februar [10/1.] Oxford, Queens College.) BEHRLE.

Emil Fromm und Erich Siebert, *Abkömmlinge des Dithioäthylens und Dithioacetylen und die Additionsfähigkeit mehrfacher Bindungen*. In Fortsetzung der Unters. von FROMM (LIEBIGS Ann. 394. 326; C. 1913. I. 909) über die Rk. von Dichloräthylen mit Natriummercaptiden wurde durch Einw. von Thio-*p*-kresolnatrium auf Dichloräthylen das Di-*p*-tolylidithioäthylen (I.) dargestellt und durch Anlagerung von Br an die Doppelbindung das Dibromid gewonnen. Letzteres, ebenso wie das Dichlorid, gehen durch alkoh. KOH in Di-*p*-tolylidithioacetylen (II.) über. Dieses liefert durch Addition von 1 Mol. Br das Di-*p*-tolylidithioacetylendibromid. Mehr Br-Atome werden nicht aufgenommen. Sowohl aus dem Dibromid des Di-*p*-tolylidithioäthylens wie des -acetylen entsteht mittels Zn-Staub und Eg. das Di-*p*-tolylidithioäthylen. Zn-Staub und Eg. wirken kaum auf das Dithioäthylen wie auf das Dithioacetylen ein, wohl aber werden die beiden von Na und A. unter Abspaltung von *p*-Tolylmercaptan reduziert. — Durch 50%ig. H_2SO_4 und Eg. lagert Di-*p*-tolylidithioäthylen W. an unter B. des hypothetischen Additionsprod. $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, bei welchem ein Mercaptanrest und eine Hydroxylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom nicht existenzfähig sind, und das deshalb in *p*-Tolylthioacetaldehyd u. *p*-Tolylmercaptan zerfällt, die sich unter Mercaptalbildung zum Tolylmercaptal des *p*-Tolylthioacetaldehyds (III.) zusammenlegen. Auf jedes Mol. dieser Verb. bleibt bei der Rk. ein Mol. *p*-Tolylthioacetaldehyd übrig, das zwar nicht isoliert werden konnte, sich aber durch die Steigerung der Ausbeute an Mercaptal bei der Zugabe von 1 Mol. Mercaptan zu der Rk. nachweisen ließ. — Durch Oxydation von III. wurde das *p*-Tolylsulfonsulfidmercaptal des *p*-Tolylsulfonacetaldehyds (IV.) gebildet, dessen Konst. durch Red. aufgeklärt wird, wobei sich unter Abspaltung von *p*-Tolylmercaptan das Di-*p*-tolyldisulfonäthan (V.) ergibt. Die Oxydation von IV. mit 30%ig. H_2O_2 liefert das *p*-Tolylsulfonmercaptal des *p*-Tolylsulfonacetaldehyds (VI.), dessen Red. einerseits zum Ditolylsulfonäthan,

eines gelblichen zersetzlichen Öls. Fügt man zu obiger Versuchsanordnung 2,3 g p-Tolylmercaptan und 20 ccm Eg. hinzu, so hinterbleibt kein Öl und die Ausbeute wird um 81% auf 5,8 g erhöht. — *p-Tolylsulfonsulfidmercaptal des p-Tolylsulfonacetaldehyds*, $C_{10}H_{14}O_4S_3$ (IV.). 10 g der vorigen Verb. in Ä. werden unter Kühlung mit $KMnO_4$ -Lsg. unter tropfenweisem H_2SO_4 -Zusatz oxydiert. Aus A. Nadelchen vom F. 119–120°. Ll. in Chlf., zl. in A., wl. in Ä. Red. mit Zn-Staub führt zu *Di-p-tolyldisulfonäthan*, $C_{18}H_{18}O_4S_2$ (V.). Aus A. Nadeln vom F. 199–200°. Beim



Versetzen des Filtrats mit Bleiacetat fällt das gelbe Bleisalz des *p-Tolylmercaptans* aus. — *p-Tolylsulfonmercaptal des p-Tolylsulfonacetaldehyds*, $C_{10}H_{14}O_4S_3$ (VI.). Aus 2 g von III. in 15 ccm Eg. mit 4 g 30%ig. H_2O_2 . Umkrystallisiert aus A. oder Aceton, F. 222–223°. — *Di-p-tolyldisulfonäthan* (V.) wird neben p-Tolylmercaptan erhalten durch Red. des p-Tolylsulfonmercaptals des p-Tolylsulfonacetaldehyds (III.) mit Zn Staub u. Eg. — *p-Tolylderivat der p-Tolythiothioessigsäure*, $C_{16}H_{16}OS_2$ (VII.). Aus 5 g Di-p-tolyldithioacetylen in 70 ccm Eg. mit 2 g 50%ig. H_2SO_4 bei 50–60° auf dem Wasserbad (2 Stdn.). Da es sich bei Dest. unter vermindertem Druck zers., wurde das Rohprod. in Ä. gel., getrocknet und die Verb. durch Verdunsten des Ä. gewonnen. Beim Verseifen mit alkoh. KOH lieferten 2 g des Esters 1,1 g *p-Tolythioessigsäure*, Krystalle aus h. W., F. 93° (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 690; C. 1902. II. 447), und 0,6 g *p-Tolylmercaptan*. — *p-Tolylsulfonessigsäure*, $C_6H_4O_4S$. Aus p-Tolythioessigsäure mit 30%ig. H_2O_2 . Krystalle aus Bzl., F. 117,5–118,5°. — Bei der Red. mit Zn-Staub und Eg., bezw. mit Zinn und HCl bleibt das Di-p-tolyldithioäthylen (I) größtenteils unverändert, ein kleiner Teil wird nur unter B. von p-Tolylmercaptan aufgespalten. Mit Na und A. dagegen wird es fast quantitativ zu p-Tolylmercaptan reduziert. — *Di-p-tolylsulfidulfonäthylen*, $C_{10}H_{10}O_2S_2$ (VIII.). Aus Di-p-tolyldithioäthylen in Bzl. mit $KMnO_4$ -Lsg. Aus 50%ig. A. Nadeln vom F. 114–115°, ll. in A., Chlf. und Bzl., l. in Ä. Wird weder durch Br, noch durch Phenylhydrazin angegriffen. Red. mit Zn-Staub und Eg. führt zum *Di-p-tolylsulfidulfonäthan*, $C_{16}H_{18}O_2S_2$. Aus A. Nadeln vom F. 117–118°. In den organischen Lösungsm. etwas weniger l. als das Äthylen-deriv. — Die Oxydation des Di-p-tolylsulfidulfonäthans mit 30%ig. H_2O_2 ergibt Di-p-tolyldisulfonäthan (V.). — *Di-p-tolylsulfoxydisulfonäthylen*, $C_{16}H_{18}O_2N_2S$ (IX.). Aus Di-p-tolyldithioäthylen in Eg. mit H_2O_2 . Krystalle aus A., F. 122–123°, ll. in h. A., wl. in k. A. und Ä. Addiert kein Br, gibt mit NaOH die für Sulfoxyde typische Gelbfärbung. Red. mit Zn-Staub und Eg. läßt das schon erwähnte Di-p-tolylsulfidulfonäthan, F. 117–118°, entstehen. Mit Phenylhydrazin in A. bildet sich das *Phenylhydrazon des p-Tolylsulfonacetaldehyds*, $C_{16}H_{18}O_2N_2S$ (X.). Schwachgelbliche Nadeln vom F. 144–145°. Ll. in A. und Eg., wl. in Ä. und Bzl., l. in k. konz. H_2SO_4 wird rubinroter bald verblassender Farbe. — *Di-p-tolyldisulfonäthylen*, $C_{10}H_{10}O_2S_2$. Aus Di-p-tolyldithioäthylen mit 30%ig. H_2O_2 auf dem Wasserbad bei 90° (6 Stdn.). Nadeln aus A., F. 149–150°. Ll. in Chlf., l. in A., Eg. u. Aceton, zl. in Ä., l. in warmer verd. NaOH, fällt beim Erkalten wieder aus. Red. führt zum Di-p-tolyldisulfonäthan (V.). Einw. von alkoh. Phenylhydrazin er-

gibt das *Phenylhydrazinsalz der Toluol-p-sulfinsäure*, $C_{13}H_{16}O_2N_2S$. Aus viel A. seidenartige Nadelbüschel, F. 159–160°. Aus dem alkoh. Filtrat fällt mit W. das schon erwähnte Phenylhydrazon des p-Tolylsulfonacetaldehyds (X). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1014–30. 8/4 [13/2] Freiburg i. Br. Wien.)

BEHRLE.

Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther*. Erwiderung auf die Prioritätsansprüche von KEHRMANN, DECKER, SOLONINA u. SCHMAJEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2427. 2435; C. 1922. I. 20. 21). Insbesondere nehmen Vf. für sich das Verdienst in Anspruch, den Weg zur Darst. der reinen Farbsalze gewiesen und den Nachweis erbracht zu haben, daß es sich um eine allgemeine Rk. handelt. Die Erklärung der B. von Indophenoloxiden über die Indophenole wird abgelehnt. *Resazurin*, das älteste Indophenoloxyd, entsteht bei der Einw. von HNO_3 auf Resorcin, nicht aber aus Resorufin, dem zugehörigen Indophenol, mit HNO_3 oder HNO_2 durch Oxydation. Daher kann Resorufin kein Zwischenprod. der Rk. sein. Ob die Oxydation unter andern Bedingungen gelingt, ist für die Frage nach dem Mechanismus der Rk. bei der Nitrierung ohne Belang. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 923–26. 8/4. [30/1])

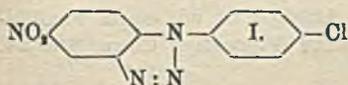
BENARY.

A. V. Blom, *Die Herstellung von Nitroanisol aus Nitrochlorbenzol*. Erhitzt man o- oder p-Nitrochlorbenzol bei Ggw. von freiem Alkali mit CH_3OH , so wird Cl gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht. Die Rk. verläuft wie die Nitrophenolbildung, über deren Mechanismus früher (vgl. BLOM, Helv. chim. Acta 4. 297; C. 1921. III. 1232) berichtet worden ist. Die dort geschilderte Untersuchungsmethode des Reaktionsverlaufes läßt sich unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen ohne weiteres auf die Anisolbildung übertragen. Die Reduktionswrkg. des Methylalkoholats auf die NO_2 -Gruppe unter B. von Azoxyverb. entfaltet sich erst oberhalb 70°, wie dies beim Äthylalkoholat (l. c.) festgestellt wurde. Die Hälfte des angewandten p-Nitrochlorbenzols ist bereits nach 4 Stdn. umgesetzt, während die Orthoverb. etwa 13 Stdn. braucht. Die Äthylierung bei 70° unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen erfordert 44, bzw. 155 Stdn. Die Einw. von methylalkoh. Kali auf p-Nitrochlorbenzol bei 70° ist eine Rk. II. Ordnung, bis nach 20 Stdn. über 80% umgesetzt sind. Das o-Nitrochlorbenzol reagiert nicht nach einer bestimmten Ordnung. (Helv. chim. Acta 4. 1029–35. 1/12. [3/11.] 1921. Södertälje.)

WEGE.

A. V. Blom, *Einige neue Derivate des Diphenylamins*. Der Vers. des Vfs., die Rk. von Aminen mit 2,4-Dinitrochlorbenzol unter Abspaltung von HCl messend zu verfolgen unter Anwendung einer früher mitgeteilten Untersuchungsmethode (vgl. BLOM, Helv. chim. Acta 4. 1029; vorst. Ref.), scheiterte daran, daß kein geeignetes Mittel gefunden wurde, mit dessen Hilfe sich die Kombination so weit bremsen ließ, daß die kinetische Unters. des Vorganges möglich wurde. Im Verlauf der Unters. konnten einige bisher unbekannte Derivv. des Diphenylamins isoliert werden, die dadurch erhalten wurden, daß äquimolekulare Mengen der Komponenten in alkoh. Lsg. mit überschüssigem entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Die Kondensationsprodd. wurden salzfrei gewaschen und umkristallisiert. Einige Derivv. sind mit Na_2S -Lsg. unter Anwendung von A. als Verdünnungsmittel partiell reduziert worden. — 2,4-Dinitro-4'-chlordiphenylamin $C_{13}H_{10}O_4N_2Cl$, orangefarbene Nadelchen aus einem Gemisch von Chlf. und Lg. vom F. 166°. In der Wärme ll. in Eg., Essigester und Chlf.; swl. in Lg. und A. — 4-Nitro-2-amido-4'-chlordiphenylamin, $C_{13}H_{10}O_4N_2Cl$, braunviolette Nadelchen aus A. vom F. 177°. — 2,4-Dinitro-4'-äthoxydiphenylamin, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, glänzende, rote Blättchen aus A. vom F. 119–120°. — 4-Nitro-2-amido-4'-äthoxydiphenylamin, $C_{14}H_{14}O_4N_2$, braune Blättchen aus A. vom F. 153°. — 2,4-Dinitro-4-methoxydiphenylamin, $C_{15}H_{14}O_4N_2$, dunkelrote, glänzende Nadelchen aus Eg. vom F. 140°. — In der Absicht, auf dem

von ULLMANN (LIEBIGS Ann. 291. 16; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1697; C. 98. II. 346; LIEBIGS Ann. 332. 82; C. 1904. I. 1570; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 380; C. 1914. I. 891) angegebenen Wege Carbazolderivv. zu erhalten, sind einige Nitroamidoverbb. in Azimine übergeführt worden, indem sie mit NaNO_2 und HCl in Eg-Lsg. bei 0° behandelt wurden. Der erste Ringschluß vollzog sich glatt. Die Abspaltung von N glückte jedoch nicht; es konnten keine Carbazolderivv. gefaßt



werden. — 4-Nitro-4'-chlorphenylazimidobenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$ (I), kleine, bräunliche Nadelchen aus Essigester oder Toluol vom F. 212—213°.

In der Hitze ll. in Bzl., Toluol oder Essigester, schwerer dagegen in A., fast unl. in Lg. — 4-Acetamido-4'-chlorphenylazimidobenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_4\text{Cl}$, silberglänzende Nadelchen, die bei 300° noch nicht schm. Mit Sn u. HCl läßt sich I. zum Amin reduzieren, das wenig luftbeständig ist; es läßt sich aber leicht acetylieren. — 4-Nitro-4'-äthoxyphenylazimidobenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4$, hellbraune Nadelchen vom F. 145—146° aus einem Gemisch von Bzl. u. Lg. — Ferner wurde, doch erfolglos versucht, das p,p'-Dichlorcarbazol über das Azimid zu synthetisieren. Als Zwischenprodukt wurde das 2-Nitro-4,4'-dichloridiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$, erhalten aus p-Dichlorbenzol, p-Chloranilin in amylalkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat (5 Stdn. am Rückflußkühler). Ausbeute 40%. Aus A. rotbraune, glänzende Nadelchen vom F. 149—150°. (Helv. chim. Acta 4. 1036—39. 1/12. [3/11.] 1921. Södertälje.)

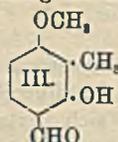
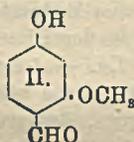
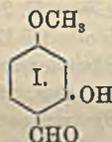
WEGE.

L. Rosenthaler, *Durch Enzyme bewirkte asymmetrische Synthesen.* IV. (III. vgl. Biochem. Ztschr. 26. 1; C. 1910. II. 572.) Gemeinsam mit E. Fischer wurden folgende Aldehyde darauf geprüft, ob sie mit HCN in Ggw. von *Emulsin* opt.-akt. Nitrile geben: *Citronellal*, *Isovaleraldehyd*, *p-Toluylaldehyd* lieferten ein rechtsdrehendes, *o-Chlorbenzaldehyd* ein linksdrehendes Nitril, *o-Methoxysalicylaldehyd*, *Benzoyl-o-methoxysalicylaldehyd* und *Benzoylvanillin* reagierten nicht. — Bei allen reaktionsfähigen Aldehyden zeigte sich, daß die opt. Aktivität erst ansteigt und dann wieder abnimmt. Der zeitliche Verlauf dieser Änderungen ist aber nicht bei allen gleichartig. — Beim *Acetaldehyd* und *Isobutylaldehyd* wird das Gleichgewicht durch *Emulsin* zugunsten des Additionsprod. verschoben, im ersten Fall um ca. 2%, im 2. Fall um 3,6%. Beim Benzaldehyd waren die Ergebnisse nicht eindeutig. Die Verss. wurden im Thermostaten bei 25° ausgeführt und auf mehrere Tage (bis zu 9) ausgedehnt. Dabei geht keine HCN verloren. Die Verschiebung des Gleichgewichts wird durch B. einer Verb. von Enzym und Reaktionsprod. zu erklären versucht. — Die NORDEFELDTschen Verss. (Biochem. Ztschr. 118. 15; C. 1922. I. 50) lassen einige Fehlerquellen unberücksichtigt, wie Ag-Verbrauch des *Emulsins*, Konstanz der Temp. und Alkalinität des Glases. Die Rk. zwischen Aldehyd und HCN läßt sich durch die Gleichung der bimolekularen Rk. beschreiben, und zwar sind die Reaktionskonstanten für Acetaldehyd $K_2 = 0,0082-0,0097$, für Isobutylaldehyd $K_2 = 0,0201-0,0220$ und für Benzaldehyd $0,0025-0,0029$. Findet die Rk. in Ggw. von *Emulsin* statt, so ist die Konstanz von K_2 nicht mehr so gut gewahrt. Bekanntlich beschleunigen auch OH' -Ionen die Umsetzung, doch gilt in diesem Falle nicht mehr die Reaktionsgleichung 2. Ordnung, sondern die trimolekulare. Für *Acetaldehyd* schwankt K_3 zwischen 0,0950 und 0,1073 für *Isobutylaldehyd* zwischen 0,206 und 0,236 für *Benzaldehyd* 0,2483, bzw. 0,2685 für *Anisaldehyd* 0,1532, bzw. 0,1520 für *o-Nitrobenzaldehyd* zwischen 1,7 und 2,5. Daraus geht hervor, daß das Alkali an der Rk. teilnimmt; in welcher Weise das geschieht, bleibt noch aufzuklären. (Fermentforschung 5. 334—41. 16/3. 1922. [8/12. 1921.] Bern.)

OHLE.

Erwin Ott und Ernst Nauen, *Über die Vanillinisomeren der Resorcyldreie.* TIEMANN u. PARRISIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 2366) erhielten durch Einw.

von Chlf. und Alkali auf den Resorcinmonomethyläther, bezw. durch Methylierung des 2,4-Dioxybenzaldehyds mit Jodmethyl u. Alkali einen Aldehyd vom F. 62—63°, dem sie die Formel I. zuschrieben. FRIEDLÄNDER und SCHULOFF (Monatshefte f. Chemie 29. 390; C. 1908. II. 517) erklärten diese Angabe als einen Irrtum, da sie beim geeigneten Methylieren von 2,4-Dioxybenzaldehyd wie auch aus 4-Methoxybenzol-2-indolindigo mittels Alkali einen Monomethyläther vom F. 41—42° erhalten hätten, dem Formel I. zukomme. Dieser Aldehyd ist mit einem Vanillinisomeren identifiziert worden, das GOULDING u. PELLY (Proceeding Chem. Soc. 24.



62; C. 1908. II. 159) aus der Wurzel einer in Natal heimischen Chlorocodonart gewannen. Die Formel II. eignet einem Aldehyd vom F. 153°, den GATTERMANN u. BERGHELMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1767; C. 98. II. 427. LIEBIGS Ann. 357. 346; C. 1908. I. 353) aus Resorcinmonomethyläther durch HCN, HCl u. AlCl₃ erhalten hatten. Sie meinten, er sei einziges Reaktionsprod., Vf. haben aber daneben noch den Aldehyd vom F. 41—42° festgestellt. In einer zweiten Mitteilung (Monatshefte f. Chemie 30. 879; C. 1910. I. 1353) hält FRIEDLÄNDER weiterhin den Aldehyd vom F. 41—42° für identisch mit dem vom F. 62—63°, hält es aber für notwendig, die Vorschrift von TIEMANN u. PARRISIUS etwas zu modifizieren. Er methyliert den β -Resorcyraldehyd mit Dimethylsulfat, wobei nur der Aldehyd vom F. 41—42° entsteht, hat aber die Methylierungsvorschrift von TIEMANN nicht nachgeprüft, denn das Methylieren mit Jodmethyl u. Alkali liefert nur den Monomethyläther vom F. 62—63°. Vf. erhielten nun beim Alkylieren mit Jodmethyl in Ggw. von Pottasche nach CLAISEN u. EISELE (LIEBIGS Ann. 401. 29; C. 1913. II. 1859) diese beiden Aldehyde nebeneinander, die sich durch ihre verschiedene Acidität trennen ließen. Für den Aldehyd vom F. 41—42° stellten sie nun Formel I. sicher, indem durch dessen Methylierung mit Dimethylsulfat wie auch durch die des Aldehyds vom F. 153° (II.) der 2,4-Dimethoxybenzaldehyd sich gewinnen ließ. Hierdurch ist auch das in der Natur vorkommende Vanillinisomere vom F. 41—42° als 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd festgelegt.

Da der Aldehyd vom F. 62—63° weder mit Dimethylsulfat, noch mit Diazomethan methyliert werden konnte, gab ein für besonders alkaliempfindliche Aldehyde ausgearbeitetes Oximierungsverfahren, das auch beim Protocatechualdehyd gute Oximausbeuten lieferte, ein Oxim vom F. 124—126°, das deutlich von dem Oxim des Aldehyds (I.) vom F. 138° verschieden war. Eine Methoxylbest. nach ZEISEL ließ den Aldehyd vom F. 62—63° als Monomethyläther erkennen, vollen Aufschluß über die Konst. gab aber erst die Elementaranalyse, bei der schon TIEMANN und PARRISIUS keine befriedigende Übereinstimmung mit ihrer Bruttoformel erzielt hatten, und aus der mit Klarheit hervorging, daß ein Methyl mehr als nach ihrer Annahme in der Verb. vorhanden sein müsse, das aber nur im Kern sitzen kann. Aus Analogiegründen wird als sehr wahrscheinlich erachtet, daß dieser Aldehyd vom F. 62—63° als 2-Oxy-3-methyl-4-methoxybenzaldehyd (III.) anzusehen ist. Für die o-Stellung der freien Phenolgruppe zur Aldehydgruppe spricht die leichte Wasserdampflichkeit, für die Besetzung beider o-Stellungen zur freien Phenolgruppe die sterische Behinderung in bezug auf die Methylierung und das Fehlen jeglicher Acidität.

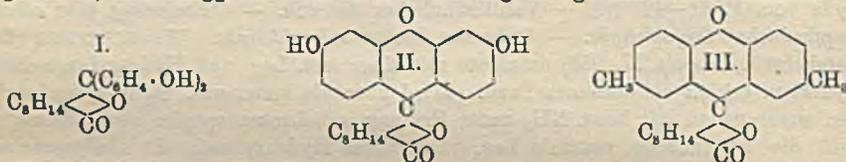
Versuche. 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd (I.), F. 41—42°. 30 g β -Resorcyraldehyd in 150 ccm 10%ig. NaOH werden mit 20 ccm Dimethylsulfat kurze Zeit

intensiv geschüttelt u. nach Ansäuern der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Ausbeute 16,5 g. — *2,4-Dimethoxybenzaldehyd*. Aus dem Natriumsalz des 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyds mit Dimethylsulfat. — F. 68°. Erwies sich als identisch mit dem aus 4-Oxy-2-methoxybenzaldehyd (nach GATTERMANN u. BERCHELMANN dargestellt) gewonnenen Dimethyläther. — *2-Oxy-3-methyl-4-methoxybenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_3$ (III.), F. 62—63°. 7 g β -Resorcylaldehyd und 9 g CH_3J in 20 cem CH_3OH wurden 12 Tage lang mit 10 g K_2CO_3 auf der Maschine geschüttelt. Aus der alkal. Lsg. gingen 1,2 g über, nach dem Ansäuern noch geringe Mengen des Aldehyds vom F. 41—42° (I.). — Vanilleähnlicher Geruch. — *Oximierung sehr alkaliempfindlicher Oxyaldehyde*. — *Oxim des Protocatechualdehyds*. WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie 17. 252) oximierte mit einer wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat u. erhielt ein unreines Prod. Wird aber die konz. wss. Hydroxylaminsalzlsg. zuvor genau mit konz. NH_3 unter Prüfung mit Lackmuspapier neutralisiert, so gibt die entstandene neutrale Lsg. von freiem Hydroxylamin ein analysenreines Oxim in guter Ausbeute. — *2-Oxy-3-methyl-4-methoxybenzaldoxim*, $C_9H_{11}O_3N$. Aus dem Aldehyd vom F. 62—63° (III.) in konz. alkob. Lsg. F. 124—126°. — *2-Oxy-4-methoxybenzaldoxim*. Darst. ebenso aus dem Aldehyd vom F. 41—42° (I.). — F. 138°. — *Resorcinmonomethyläther*. Resorcin wird nach ULLMANN (LIEBIGS ANN. 327. 116; C. 1903. I. 1213) methyliert, mit NaOH alkal. gemacht u. der Dimethyläther mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Ansäuern wird ebenso der Monomethyläther durch Wasserdampf abdestilliert, was im Gegensatz zu HABERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 867) ziemlich leicht und in relativ kurzer Zeit durchführbar ist; im Rückstand bleibt das nichtflüchtige Resorcin. 110 g Resorcin ergaben 49 g Dimethyläther, 40 g Monomethyläther u. 10 g Resorcin zurück. — Aus 20 g Resorcinmonomethyläther in Bzl., nach GATTERMANN und BERCHELMANN mit HCN, HCl und $AlCl_3$ behandelt, wurden 1,7 g *2-Methoxy-4-oxybenzaldehyd*, F. 153° (II.) und 0,3 g *2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd*, F. 41—42° (I.) erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 920—29. 8/4. [24/2.] Münster, Univ.) BEHRLE.

Albert Eric Cashmore, Hamilton Mc Combie und Harold Archibald Scarborough, *Die Reaktionsgeschwindigkeit in gemischten Lösungsmitteln*. Teil II. *Die Verseifungsgeschwindigkeit der Äthylester einiger monosubstituierter Benzoesäuren*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 970; C. 1921. III. 1120.) Vff. bestimmen die Verseifungsgeschwindigkeit von *o*- und *p*-Chlor-, *o*-Brom- und *o*-Jodbenzoesäureäthylester, sowie von *m*- und *p*-Toluylsäureäthylester in A.-W.-Mischungen bei 30°. Die Kurven für die Beziehung zwischen dem Wert für K und dem %-Gehalt des Gemisches der Lösungsm. zeigen denselben Charakter für alle untersuchten Ester, wie auch, daß der Prozeß in 4 Phasen zerlegt werden kann, und daß die Beziehung zwischen K u. der Zus. des Lösungsm. für jede linear ist. Die kritischen Punkte treffen mit Zuss. des Lösungsm. zusammen, die in jedem Falle von einem molekularen Komplex zwischen A. und W. gefordert werden. Das Verhältnis K (untersuchter Ester) zu K (Benzoesäureäthylester) neigt im selben Maße zur Verminderung, in dem der %-Gehalt des A. in dem Lösungsmittelgemisch abnimmt. Bei der Unters. der Ester der angeführten *o*-substituierten Benzoesäuren wie auch des *o*-Toluylsäureäthylesters ergaben sich einige anormale Resultate. (Journ. Chem. Soc. London 121. 243—53. Febr. [14/12] 1921. Cambridge.) BEHRLE.

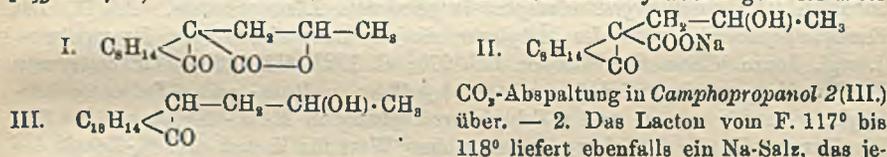
Sri Krishna, *Phenolcamphorin*. (Vgl. SRI KRISHNA und POPE, Journ. Chem. Soc. London 119. 289; C. 1921. III. 38.) Beim Erhitzen von 18 g Camphersäureanhydrid mit 22 g Phenol und 15 g fein gepulvertem $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad im trockenen HCl-Strom (10 Stdn.) entsteht das *Phenolcamphorin*, $C_{22}H_{24}O_4$ (I.). Orangefarbenes, mikrokristallinisches Pulver aus A.; F. 83°. Unl. in Bzl. und Chlf., l. in A. und Eg., rot l. in Alkalien, die Farbe wird lichtgelb bei der Neutralisation. — *Diacetylderiv.*, $C_{26}H_{28}O_6$. Braune, mkr. Krystalle aus Eg. oder schwach gelbes Pulver

beim Fällen der alkoh. Lsg. mit W., F. 57°. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{26}H_{22}O_4$. Kleine, braune Platten aus A., F. 81–82°. — *Dimethyläther*, $C_{24}H_{28}O_4$. Schokoladenfarbene Körner aus CH_3OH , F. 60°. — *Diäthyläther*, $C_{26}H_{34}O_4$. Orangefarbene Kristalle aus A., F. 75°. — *Tetrabromderiv.* Schwach gelbes Pulver aus A. + W., F. 92°. — *Resorcinphthalein*, $C_{22}H_{22}O_5$ (II). Darst. entsprechend der Phenolverb. — Orangebraunes Pulver, das beim Reinigen blasser wurde (vgl. COLLIE, Journ. Chem. Soc. London 63. 961.) Erweicht bei ca. 180° und zers. sich über 220°. Rot l. in Alkalihydroxyd, zeigt starke, schmutziggrüne Fluorescenz. Die Lsg. in Eg. fluoresciert ebenfalls. —



Fluoranderiv., $C_9H_{10}O_3$ (III). Aus Camphersäureanhydrid und p-Kresol im HCl-Strom bei 120°. Graues Pulver. F. 55–57°. Fast unl. in Alkalien, die Lsg. in Eg. zeigt eine leichte Fluorescenz. (Journ. Chem. Soc. London 121. 253–55. Febr. [14/9.] 1921. East London College.)

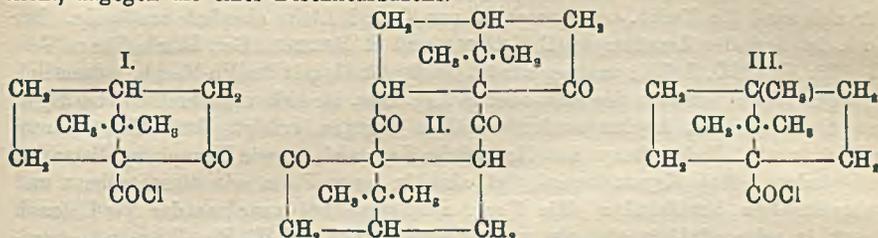
A. Haller und Ramart-Lucas, *Neue Unterscheidungsmerkmale der drei Propanol-2-camphercarbonsäurelactone von den FF. 141, 117–118 und 89–90°*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 115; C. 1922. I. 497.) Alle 3 Lactone entsprechen der Formel I, sie sind also Stereoisomere. Das Lacton vom F. 141° läßt sich durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in das Isomere vom F. 89–90° überführen. Das allerdings nur in wüszigen Ausbeuten isoliert werden konnte. — Weitere Aufschlüsse über das Verhältnis der 3 Verb. zueinander wurden aus ihrer Behandlung mit Na-Alkoholat in alkoh. Lsg. gewonnen. — 1. Das Lacton vom F. 141° liefert dabei das Na-Salz II., das beim Ansäuern die beständige α -trans-Propanol-2-camphercarbonsäure ergibt. Blättchen vom F. 160–70° unter Zers., l. in A., Ä. und PAe.; $[\alpha]_D = +33,5'$ in A. Beim Schmelzen oder Kochen mit Barytwasser geht sie unter



beim Ansäuern sofort das Ausgangsmaterial regeneriert, weswegen Vf. diesem Lacton die cis-Konfiguration zuerteilen. Dieses verschiedene Verb. der Na-Salze konnte vorteilhaft zur Trennung der beiden Stereoisomeren benutzt werden. Die sauren Mutterlaugen der nach diesem Verf. bereiteten α -trans-Propanolcamphocarbonsäure enthalten noch eine kleine Menge einer höher schmelzenden Verb. — 3. Das Lacton vom F. 89–90° gibt das Na-Salz einer isomeren Säure, der β -Propanolcamphocarbonsäure, die ein in Ä. l. Pulver vom F. 115–20° unter Zers. und $[\alpha]_D = +25,3'$ in A. bildet. Beim Schmelzen und Kochen mit Barytwasser entsteht daraus unter CO_2 -Entbindung ein neues Camphopropanol vom F. 100–101°; sehr harte, trapezartige Tafeln, l. in A., Ä. und PAe. $[\alpha]_D = +61,7'$ in A., bezw. $+62,4'$. — Das Phenylurethan dieses Alkohols bildet Kristalle vom F. 120–20,5° und $[\alpha]_D = +5,47'$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 785–89. 20/3.*) OHLE.

E. Wedekind und Cl. Weinand, *Über die Einwirkung von Triäthylamin auf Ketopinsäurechlorid*. (Studien über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden. X. Mitteilung.) (IX. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 60; C. 1922. I. 493.) Bei der Tertiärbasenrk. gibt das Chlorid (I.) der Ketopinsäure (W. S. GILLES u. F. F. REMWICK, Journ. Chem. Soc. London 69. 1397; C. 97. I. 816) das Anhydrid der Keto-

pinsäure und ein unter HCl-Abspaltung aus 1 Mol. Säurechlorid entstandenes bimolekulares Prod., dem die Konst. II. zugeschrieben wird. Die Verb. ist gegen W. und Alkalien sehr beständig, auch gegen verd. Säuren und wird erst bei längerem Kochen mit konz. HCl zu Ketopinsäure hydrolysiert. Mit Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin erfolgt B. von Hydrazone, doch gelang deren Reindarst. nicht, dagegen die eines Disemicarbazon.



Hydropinencarbonensäurechlorid (III.) lieferte bei träger Rk. mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ nur das Anhydrid der Hydropinencarbonensäure (HOUBEN und DOESCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3440; C. 1911. I. 77). — *Ketopinsäurechlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}$ (I.), aus der Säure mit 4 Mol. Thionylchlorid. Heftige Rk., nach Beendigung noch 1 Stde. auf dem Wasserbade. Thionylchlorid im Vakuum abdest., in wenig Bzl. gel. und verdunstet; nach Kochen mit Tierkohle aus Lg. F. 109°, ll. in Bzl., Lg., Ä. u. CS_2 . Ziemlich beständig; erst bei längerem Stehen an der Luft Zers. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe nicht ohne Zers. destillierbar. — *Ketopinsäureanhydrid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$, beim Zutropfen von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ zu Ketopinsäurechlorid in Bzl. Sofort Rk., noch 1 Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, HCl mit h. Bzl. gewaschen. Im Bzl. braune, zähfl. M. Auf Ton getrocknet, in sd. W. suspendiert, filtriert. Prod. mit PAe. mehrmals extrahiert. Ungel. aus Bzl. mit Lg. gefällt. F. 182°, ll. in Bzl., A., Ä., unl. in hoched. Lg., W., k. Sodalsg. und verd. NaOH. Beständig gegen sd. W. H. Sodalsg. bewirkt langsam B. von Säure, beim Kochen mit Alkali völlige Hydrolyse. — *Dinorcanphycyclohexandion*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (II.), im PAe.-Extrakt des Rohprod. Zur Entfernung von Anhydrid mit konz. Sodalsg. gekocht, dann $\frac{1}{2}$ Stde. mit verd. NaOH. Aus Ä. F. 98°. Gegen Br und KMnO_4 beständig. In Ggw. von Pd keine Anlagerung von H. Ll. in Bzl., Ä., Lg., Essigester, unl. in W. und Sodalsg., NaOH und verd. HCl. Giftig. In Eg. mit Phenylhydrazin Schmiere von Hydrazoneigenschaften. — *Disemicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6$, beim Erwärmen in Eg. mit Semicarbazidchlorhydrat u. Na-Acetat 1 Stde. auf dem Wasserbade. Mit Ä. extrahiert, Rückstand der äth. Lsg. mit W. und Ä. gewaschen. Aus Bzl. F. 226°, l. in A., Bzl., wl. in Ä. und Lg., unl. in W. u. Sodalsg. — *Hydropinencarbonensäureanhydrid*, aus Hydropinencarbonensäurechlorid (III.) u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ auf dem Wasserbade. Rückstand der Bzl.-Filtrate braune, schmierige M., erstarrt beim Stehen. Auf Ton gebracht, dann abwechselnd in Lg. und Ä. gel. und mit Tierkohle gekocht. Aus h. Bzl. F. 184–185°. Anscheinend liegt eine besondere Modifikation vor. Beim Umlösen aus A. F. 207–209° (HOUBEN 210°). Rückverwandlung in die niedriger schm. Form war nicht möglich. Ll. in Ä., Bzl., A., Lg., nicht in W. Hydrolyse beim Kochen mit Sodalsg. und Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 945–51. 8/4. [10/2.] Hann. Münden, Chem. Inst. d. Forstl. Hochschule.)

BENARY.

Erich Kränse und G. G. Reißaus, *Bleitriaryl, eine Parallele zum Triphenylmethyl*. III. Triphenyl-, Tri-p-tolyl- und Tri-o-tolylblei und tiefrote Bleidiaryle. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2060; C. 1921. III. 1158.) Es gelang nicht nur die Darst. von Triphenyl-, Tri-p- und o-Tolylblei bei Einw. von Bleichlorid auf die Aryl-Mg-Verbb. bei niedriger Temp. unter geeigneten Bedingungen, sondern

auch die der Bleidiaryle als Zwischenprodd. Letztere sind rein intensiv dunkelrote, wahrscheinlich amorphe Pulver, sl. in Ä. und Bzl. mit leuchtend blutroter Farbe, aus den Lsgg. mit A. unverändert fällbar, nach Bestst. in schm. Bzl. von einfachem Mol.-Gew. Sie zeigen stark ungesättigtes Verh., nehmen fest oder gel. begierig den O der Luft auf unter Entfärbung und B. von Derivv. des 4-wertigen Bleis. Sie addieren J augenblicklich und reduzieren AgNO_3 -Lsg. sofort zu Ag. Für sich sind die Verbh. bei Ausschluß von O und Licht ziemlich beständig. Ihr Verh. ist dem der Zinndiaryle (E. KRAUSE und R. BECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 173; C. 1920. I. 705) analog, nur ist die Beständigkeit der Pb-Verbh. wesentlich geringer. Beim Erhitzen für sich oder in Lsg. zers. sie sich uneinheitlich, bei Ggw. von überschüssigen Arylmagnesiumbromiden dagegen erfolgt glatte Umwandlung in Bleitriaryle. Bleitriphenyl hat die gleiche Krystallform wie Hexaphenyldistannan und bindet 1 Mol. Krystallbenzol, ist also in fester Form wie dieses gebaut und wahrscheinlich bimolekular. Die Verb. zers. sich bei zunehmender Verd. (nach Bestst. in schm. Bzl.) in einfache ungesättigte Moleküle $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$, Tri-p- u. o-tolyblei, auch Tri-p-xylyblei zeigen das gleiche Verb. Dagegen ist die Leichtigkeit des Überganges in Bleitetraaryle sehr verschieden, beim Bleitriphenyl leicht, beim Tri-p-tolyblei merklich schwerer, beim Tri-o-tolyl- und Tri-p-xylyblei gelingt sie überhaupt nicht. Das verschiedene Verh. von o- und p-Verb. beweist den starken Einfluß der Substituenten im Benzolkern. Offenbar schützt die nahe dem Pb stehende Methylgruppe in o-Stellung das Molekül vor Zers.

Für die Rkk. unter trockenem N diente ein Jenaer Rundkolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und einem Röhrchen zum Einfüllen von PbCl_2 und Mg-Verb. Genaues Einhalten der Bedingungen ist erforderlich. — *Diphenylblei*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Pb}$. Zur Mg-Verb. aus 50 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 400 ccm Ä. gibt man unter Eis-Kochsalzkühlung in Portionen von nicht mehr als 0,3 g in $\frac{1}{4}$ Stdn. 44 g staubfeines, trocknes PbCl_2 bei lebhaftem Rühren. Temp. bei ca. 2° gehalten, dann 2 Stdn. bei 0° geführt. Mit Eis unter äußerer Kühlung zers. M. in N-Atmosphäre mit Bzl. geschüttelt. Lsgg. im Vakuum auf ca. 50 ccm eingeengt, beim Stehen krystallisiert $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$ fast völlig aus. Filtrat zu A. getropft. In wenig Bzl. gel. mit A. gefällt, rein. Ausbeute schwankend ca. 2–3 g; bisweilen besser bei Darst. in Bzl. statt Ä. Intensiv blutrotes Pulver, in Bzl. spielend mit der gleichen Farbe l., auch in Ä. l., nicht in A. Wird an der Luft bald weiß. Verfärbt sich unter Zers. bei ca. 100° , Prod. wird bei 120° gelblich und schm. oberhalb 200° zusammen; bei 260° noch keine Schwarzfärbung. In Bzl. mit J-Bzl.-Lsg. Aufhellung, intermediär gebildetes Diphenylbleijodid zers. sich größtenteils unter B. von PbJ_2 . Beim schnellem Zuffießen ziemlich scharfer Haltepunkt (violette Bzl.-Lsg. über gelbem PbJ_2). Beim Kochen in Bzl. mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ä. einige Min. Nd. von schwarzem Pb und B. von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}$. — *Di-p-Tolyblei*, $(p\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Pb}$, Aussehen, Löslichkeit und Rkk. wie beim Diphenylblei. — *Triphenylblei*, $\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$. Zu der Mg-Verb. aus 50 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in 250 ccm abeol. Ä. gibt man 40 g PbCl_2 in Portionen von nicht mehr wie $\frac{1}{2}$ g unter Rühren bei 20 – 22° , dann 3 Stdn. Rühren. Mit Eis zers. Ä. im Vakuum verdunstet, M. nach Zusatz von W. abgesaugt und mit h. Bzl. ausgezogen, dann Bzl.-Lsg. eingeengt. Diamantglänzende, schwach gelblichige Rhomboeder, verwittern an der Luft, dann hellgelb. Aus Chlf. rhombische Täfelchen ohne Krystallf. An der Luft beständig, Lsgg. oxydieren sich allmählich. In stark gekühltem Bzl. mit alkoh. AgNO_3 -Lsg. intensiv grüner Nd., bei Kühlung mit Ä.- CO_2 beständig, zers. sich bei gewöhnlicher Temp. rasch unter Schwarzfärbung. Beginnende Zers. bei 155° (unkorr.) unter Abspaltung von Pb, schm. bei 225° zu von Pb schwarz gefärbter Fl. L. in Bzl., Chlf., Pyridin, kaum A. Beim Erhitzen in Bzl. im Rohr auf 100° Nd. von Pb und B. von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$, ebenso beim Lösen in Pyridin und Verdunsten bei 60 – 65° . Mit J-Bzl. auch bei Eiskühlung sofort Nd.

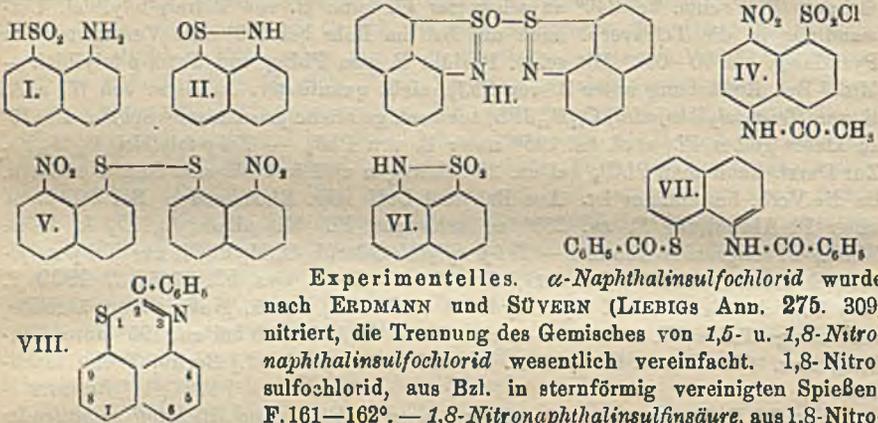
von PbJ_2 , neben wenig Diphenylbleijodid, dagegen in Ggw. von W. B. von *Triphenylbleijodid* (GRÜTTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1302; C. 1918. II. 892). B. auch mit J-Pyridin. — *Tri-p-tolyblei*, $C_{11}H_{11}Pb$, aus Bzl. mit A. sechseckige Täfelchen, aus Chlf. Rhomboeder mit Krytall-Chlf. Farbe etwas tiefer wie bei der Phenylverb. Gekühlte Bzl.-Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. intensiv giftgrünen Nd., der bei Zimmertemp. über braun rasch tiefschwarz wird. Bei 193° Schwarzfärbung (Pb), schm. bei 240° zu schwarzer Fl. unter B. von Tetra-p tolyblei. Umwandlung in die Tetraverb. auch mit Bzl. im Rohr bei 100° oder Verdunsten der Pyridinlsg. bei $50-60^\circ$. Mit schm. Pyridin B. von $PbBr_2$ und Tetra-p-tolyblei. — Mit J-Bzl. Entfärbung unter B. von PbJ_2 , nicht quantitativ. In Ggw. von W. u. A. B. von *Tri-p-tolybleijodid*, $C_{11}H_{11}JPb$, schwach gelbliche prismatische Spieße, F. 115° zu klarer gelber Fl., zers. ca. 195° unter B. von PbJ_2 . — *Tri-o tolyblei*, $C_{11}H_{11}Pb$. Zur Darst. kann man $PbCl_2$ bei ca. 30° eintragen und fast bis zum Sieden erhitzen, da die Verb. beständiger ist. Aus Bzl. und Chlf. mkr. Rhomboeder. Bei 240° Zers. unter Pb-Abspaltung F. ca. 250° zu schwarzer Fl. Mit alkoh. $AgNO_3$ k. keine Einw., w. langsam B. von Ag. — *Tri-p-xylybleichlorid*, $C_{14}H_{11}PbCl$, aus Tri-p-xylyblei (E. KRAUSE und M. SCHMITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2165; C. 1920. I. 324) über das Bromid und Hydroxyd mit verd. HCl, aus A. große silberglänzende, rechteckige Tafeln, F. $167,5^\circ$ (unkorr.) zu klarer Fl., die sich bei ca. 195° unter Trübung zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 888–902. 8/4. [13/2.] Berlin, Techn. Hochschule.)

BENARY.

Arnold Reißert, *Über eine Klasse neuer Schwefel und Stickstoff enthaltender Küpenfarbstoffe*. ERDMANN u. SÜVERN (LIEBIGS Ann. 275. 309) beobachteten, daß die 1,8-Nitronaphthalinsulfonsäure bei der Red. mit Zn-Staub und Kaliumsulfid eine schwachgelbe Lsg. gibt, die beim Ansäuern mit verd. HCl wasserhell wird. Beim Erwärmen färbt sie sich dunkel und geht bald durch Grün in eine blaue Farbe über. Beim Erkalten setzen sich blaue Flocken des Farbstoffs ab. Nach diesem Verf. ist aber das Prod. stets zinkhaltig, weswegen Vf. die Red. der Nitrosulfonsäure in der Kälte mit Eisenoxydul und Alkali unternahm und so zunächst zur 1,8-Naphthylaminsulfonsäure (I.) gelangte. Diese Säure wird durch Kochen mit verd. Mineralsäure in mehreren Phasen in den blauen Farbstoff umgewandelt. Zuerst entsteht unter Wasserabspaltung ein farbloser Körper, unl. in Soda, l. in NaOH, von der Formel $C_{10}H_7ONS$, den Verf. wegen der Analogie zum Naphthosultam als *Naphthothiam* (II.) bezeichnet. Durch weitere Wasserabspaltung aus zwei Mol. Naphthothiam bildet sich quantitativ in großer Reinheit der blaue Farbstoff der Formel $C_{20}H_{12}ON_2S_2$, dessen Konst. entsprechend III. angenommen wird, wobei auch nicht ausgeschlossen ist, daß ein ringförmig geschlossenes Perideriv. des Naphthalins vorliegen kann. Der neue Farbstoff, der als *Naphthothiamblau* bezeichnet wird, ähnelt in Lösungsverhältnissen und Aussehen dem Indigo, läßt sich auch mit Hydrosulfid und Alkali in eine braungelbe Küpe verwandeln, aus der Wolle und auch Baumwolle in trüben blauen Tönen angefärbt werden.

Zur weiteren Stütze der Bruttoformel wurde, ausgehend von der LAURENTSchen Naphthylaminsulfonsäure über das Chlorid der 1,5-Acetaminonaphthalinsulfonsäure die Verb. IV. hergestellt, in die entsprechende Sulfonsäure umgewandelt, reduziert und mit HCl gekocht, wobei unter Abspaltung der Acetylgruppe das *Diaminonaphthothiamblau* von der Formel $C_{20}H_{11}ON_4S_2$ entsteht. Der dem Naphthothiamblau entsprechende sauerstofffreie Farbstoff der Formel $C_{20}H_{11}N_4S_2$ wurde anscheinend bei der Oxydation des 1,8-Aminonaphthylmercaptans und dessen Disulfid gebildet, es konnten aber infolge schwieriger Reinigung keine genau stimmenden Analysenzahlen erhalten werden. Da die Darst. des 1,8-Aminonaphthylmercaptans durch Red. der 1,8-Naphthylaminsulfonsäure mit $SnCl_4$ Schwierigkeiten bot, wurde versucht, es nach der Methode von FRIES u. SCHÜRMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

47. 1195; C. 1914. I. 1037) zu gewinnen. 1,8-Nitronaphthalinsulfinsäure wird durch HBr in Eg glatt zu dem entsprechenden Disulfid (V.) reduziert, welches aber mit Alkali und Traubenzucker nicht das erwartete 1,8-Nitronaphthylmercaptan, sondern das isomere *Naphthultam* (VI.) ergibt. Durch Erhitzen des Dibenzoylderivats (VII.) des 1,8-Aminomercaptans mit alkoh. NaOH erhält Vf. die Verb. VIII., die wegen der Analogie mit Perimidin als *2-Phenylperithiazin* bezeichnet wird.



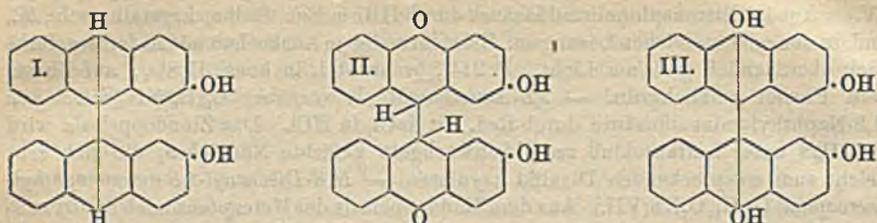
Experimentelles. *α-Naphthalinsulfchlorid* wurde nach ERDMANN und SÜVERN (LIEBIGS Ann. 275. 309) nitriert, die Trennung des Gemisches von 1,5- u. 1,8-Nitronaphthalinsulfchlorid wesentlich vereinfacht. 1,8-Nitrosulfchlorid, aus Bzl. in sternförmig vereinigten Spießeln, F. 161—162°. — 1,8-Nitronaphthalinsulfinsäure, aus 1,8-Nitrosulfchlorid, NaHCO₃ u. Natriumsulfid bei 40°. Aus W. in am Licht sich bräunlich färbenden Kryställchen, die beim Reiben stark elektrisch werden. Verpufft im Capillarrohr unter Kohleabscheidung bei 110°. Gibt die LIEBERMANNsche Rk., was durch Umlagerung in die isomere 1,8-Nitrosonaphthalinsulfinsäure erklärt wird. — 1,5-Nitronaphthalinsulfinsäure, C₁₀H₇O₄NS. Darst. wie die 1,8-Verb. aber bei 50—60°, zum Schluß bei 90°. Kryställchen vom F. 140°, weit beständiger als die 1,8-Säure. — Na-Salz, aus W. in glänzenden gelben Rhomben. — Ca-Salz, im Gegensatz zu dem der 1,8 Säure wl. — 1,8-Naphthylaminsulfinsäure, C₁₀H₉O₂NS (I.). Aus der 1,8 Nitrosulfinsäure mit NaOH und FeSO₄, dann Zusatz von HCl bis zur sauren Rk. gegen Kongo. Schwach grau gefärbte, sandige Kryställchen vom F. 143° unter Aufschäumen. Kann über das Ca-Salz gereinigt werden. Charakteristisch ist der leichte Übergang in den blauen Farbstoff mit Säuren. — 1,8-Benzoylamminaphthalinsulfinsäure, C₁₀H₆(NH·CO·C₆H₅)SO₂H + H₂O. Aus 1,8-Aminosulfinsäure bezw. Naphthothiam. Weiße, sehr voluminöse Nadelchen von lebhaftem Seidenglanz; l. in k. Sodalg. unter CO₂-Entw. Schm. bei 126—127° zu einer dunklen Fl. — Naphthothiam, C₁₀H₉ONS (II.). Durch eintägiges Stehenlassen der Lsg. der 1,8-Naphthylaminsulfonsäure bei Zimmertemp. Fast farblose, büschelförmig angeordnete weiche Nadeln. L. in h. W., ll. in verd. A., zl. in Ä. Geht beim Erhitzen im Capillarrohr bei 153—155°, wie auch beim Kochen mit Säuren in den blauen Farbstoff über; unl. in Soda, l. in NaOH mit gelber Farbe. Wird beim Kochen der alkal. Lsg. nicht aufgespalten, wohl aber beim Benzoylieren. — Nitrosnaphthothiam, C₁₀H₆(N·NO)SO. Aus 1,8-Naphthylaminsulfinsäure, bezw. Naphthothiam mit Nitrit u. HCl. Aus A. orangegelbe, glitzernde Spieße vom F. 180° unter Aufschäumen, unl. in k. NaOH, wird durch Wärme zers. — Naphthothiamblau, C₂₀H₁₂ON₂S₂. Beim Erwärmen von 1,8-Naphthylaminsulfinsäure oder Naphthothiam mit HCl. Prächtigt kupferglänzende, kleine Kryställchen. Swl. in den meisten Lösungsm., etwas l. in sd. Eg. mit kirschroter Farbe, in Anilin ziemlich reichlich. Lsg. in konz. H₂SO₄ ist smaragdgrün. Wird anscheinend durch sd. Nitrobenzol oxydiert, Oxydation mit HNO₃ und Chromsäure ergab nur amorphe Massen. Aus mit Hydrosulfid und Alkali hergestellter Küpe wird Wolle in einem trüben, violett-

stichigen Blau angefärbt, die Färbung auf Baumwolle ist reiner, doch ist die Aufnahme-fähigkeit der Faser nur gering. — *1,1'-Dinitro-8,8'-dinaphthyl-disulfid*, $C_{20}H_{12}O_4N_2S_2$ (V.). Aus 1,8-Nitronaphthalinsulfonsäure durch HBr in Eg. Gelbe, kristallinische M., unl. in den gebräuchlichen Lösungsm. Bei mehrmaligem Auskochen mit A. farblos, färbt sich oberflächlich gelb am Licht. F. 214°, braunrot l. in konz. H_2SO_4 , auf Zusatz von Phenol gelblichgrün. — *1,8-Aminonaphthylmercaptan*, $C_{10}H_8(NH_2)SH$. Aus 1,8-Naphthylaminsulfonsäure durch Red. mit $SnCl_2$ in HCl. Das Zinndoppelsalz wird mit H_2S unter Luftabschluß zers. Schwachgelb gefärbte Nadelchen, die sich sehr leicht zum entsprechenden Disulfid oxydieren. — *N,S-Dibenzoyl-1,8-aminonaphthylmercaptan*, $C_{24}H_{17}O_2NS$ (VII.). Aus dem Zinndoppelsalz des Mercaptans nach SCHOTTEN-BAUMANN. Aus Eg. Nadelchen vom F. 202°. — *2-Phenylperithiazin*, $C_{17}H_{11}NS$ (VIII.). Aus dem Dibenzoyl-1,8-aminomercaptan mit alkoh. KOH am Rückflußkühler. Aus A. goldgelbe, weiche Nadeln, F. 102–103°. — *1,1'-Diamino-8,8'-dinaphthyl-disulfid*, $H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. Aus 1,8-Aminonaphthylmercaptan durch Oxydation mit Luft. Aus verd. A. gelbe, weiche Nadelchen, F. 118°, die sich am Licht oberflächlich orange färben, in der Dunkelheit tritt Aufhellung ein. Bildet mit Mineralsäuren wl. Salze, die durch viel W. zerlegt werden. Ll. in Bzl., A. und Ä., wl. in Lg. u. W. Die alkoh. Lsg. gibt, wie auch die des Mercaptans, auf Zusatz von NaOH an der Luft einen blauen Farbstoff, dessen Analysenwerte auf die Formel $C_{10}H_{12}N_2S_2$ hindeuten. — *1-Acetamino-4-nitro-5-naphthalinsulfochlorid* (IV.), durch Nitrieren von 1,8-Acetaminonaphthalinsulfochlorid in konz. H_2SO_4 . Sehr zersetzlich, färbt sich beim Aufbewahren dunkler. — *1-Acetamino-4-nitro-5-naphthalinsulfonsäure*, $C_{20}H_{14}(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2) \cdot SO_3H + H_2O$. Aus der vorhergehenden Verb. mit einer Lsg. von Natriumsulfit. Hellgelbe, mkr. kleine, spießige Krystalle. Zers. sich beim Erhitzen im Capillarrohr plötzlich bei 130°, ebenso unter Dunkel-färbung beim Erhitzen mit W. oder A. wie auch beim Aufbewahren am Licht. — *Diaminonaphthothiamblau*, $C_{30}H_{10}(NH_2)_2ON_2S_2$. Aus der 1-Acetamino-4-nitro-5-naphthalinsulfonsäure mit Eisenoxydul. Gleicht vollkommen dem Naphthothiamblau. Dieselbe Reaktionsfolge wie bei der LAURENTSchen Säure wurde auch bei der Naphthionsäure durchgeführt, wobei aber nur eine Spur Farbstoff entstand. — *1,5-Acetaminonaphthalinsulfonsäure*, $C_{10}H_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)SO_3H$. Aus 1,5-Acetaminonaphthalinsulfochlorid mit Natriumsulfit und $NaHCO_3$ bei 40°. Weiße, fein kristallinische M. Zersetzt sich im Capillarrohr bei 140° unter Aufblähen und schm. schließlich zu einer dunklen Fl. *1,1'-Diacetamino-4,4'-dinitro-5,5'-dinaphthyl-disulfid*, $O_2N \cdot (CH_2 \cdot CO \cdot NH)C_{10}H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NO_2$. Aus 1-Acetamino-4-nitro-5-naphthalinsulfonsäure mit HBr in Eg. Feinkristallinischer, am Licht sich oberflächlich braun färbender Nd. Fast unl. in Eg., zers. sich oberhalb 300° unter Verpuffung. — *1,5-Chlornaphthalinsulfonsäure*, $C_{10}H_6(SO_3H) \cdot Cl$. Aus dem 1,5-Chlornaphthalinsulfonsäurechlorid (F. 92–93°; CLEVE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 73, gibt 95° an) durch Red. wie beim Nitronaphthalinsulfonsäurechlorid. Schneeweiße, blättrige Krystalle, zers. sich unter fortschreitender Verkohlung von 220° ab. — *5,5'-Dichlor-1,1'-dinaphthyl-disulfid*, $Cl \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot Cl$. Aus 1,5-Chlornaphthalinsulfonsäure mit HBr in Eg. Aus Eg. in schwach gelblichen, glitzernden, spießigen Krystallen vom F. 169–170°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 858–73. 8/4. [14/2.] Marburg, Univ.)

BEHLE.

Arthur George Perkin und Thomas William Whattam, *Einige Reduktionsprodukte von 2-Oxyanthrachinon*. In Wiederholung u. Verbesserung der Red. von 2-Oxyanthrachinon nach LIEBERMANN und SIMON (LIEBIGS Ann. 212. 28 [1882]) mittels Zinkstaub und NH_3 fanden Vff, daß außer dem Hauptprod. 3-Oxyanthranol je nach den Arbeitsbedingungen wechselnde Mengen von 2,2'-Dioxydianthryl (I.) und 3,3'-Dioxydianthron (II.) entstehen. Die B. von II. erklärt sich aus der Oxydation von 3-Oxyanthranol als Ammoniumsalz während der Rk. infolge des Luft-

zutrittes, u. es verschwindet vollständig, wenn in einem geschlossenen Autoklaven oder in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wird.



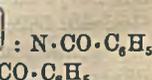
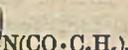
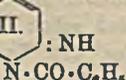
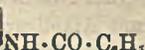
Experimentelles. 2-Oxyanthrachinon wird quantitativ aus 2-Aminoanthrachinon über die Diazoniumverb. gewonnen. — Man erhitzt eine ammoniakal. Lsg. von 100 g 2-Oxyanthrachinon mit 200 g Zinkstaub 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter $\frac{1}{4}$ -stdg. Zufügen von 50 ccm verd. Ammoniaklsg. 2-stdg. weiteres Kochen vollendete die Rk., wobei sich eine gelbe kristallinische M. mit dem Zinknd. vermengte. Hiervon wurde in verd. HCl abgegossen, wobei sich ein grauer Nd. (A) ergab. Der Zinkrückstand wurde mit W. gewaschen und mit 15%ig. HCl behandelt, bis sich nichts mehr löste. Der verbleibende braune Rückstand wurde wiederholt mit absol. A. ausgezogen, konz. und mit Bzl. eine allmähliche Abscheidung von Krystallen (B) bewirkt. Die A.-Bzl.-Mutterlauge gab beim Eindampfen einen weiteren von (B) verschiedenen Nd. (C). Das Schlußfiltrat ließ beim Konzentrieren viel teerigen Rückstand, der mit Aceton behandelt weitere Mengen von (C) abschied. Aus der Acetonwaschl. konnte schließlich etwas 3-Oxyanthranol isoliert werden.

Zur Reinigung wurde (B) in wenig Aceton gel., filtriert und mit Bzl. versetzt. Die abgeschiedene Substanz kam aus Aceton in farblosen prismatischen Nadeln, die beim Erhitzen bei ca. 270° sich bräunten und bei 278–281° schmolzen. Sie erwies sich als 2,2'-Dioxydianthryl, $C_{22}H_{18}O_2$ (I.). Färbt sich am Licht schnell rötlichbraun. L. schwach gelblich in verd. Alkalien, orangebraun in H_2SO_4 und gibt beim Verdünnen einen gelblichgrünen Nd. — Diacetylderiv., $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$. Lange prismatische Nadeln, F. ca. 303–304°. Wl. in Acetanhydrid zu einer blauen fluoreszierenden Lsg., l. orangebraun in H_2SO_4 . Wird selbst durch rauchende HCl schwer hydrolysiert. — Dibenzoylderiv., $C_{22}H_{16}O_4(CO \cdot C_6H_5)_2$. Aus A. und Bzl. Nadeln, F. 162–163°. Die Lsgg. in A. und Bzl. fluorescieren blau. — 2,2'-Dimethoxydianthryl, $C_{20}H_{14}O_2$ (muß wohl $C_{20}H_{12}O_2$ heißen. Der Ref.). Aus 2,2'-Dioxydianthryl mit methylalkoh. Kali und Dimethylsulfat, bezw. mit CH_3OH in Ggw. von H_2SO_4 oder HCl. Aus Aceton, bezw. Bzl. und A. Nadeln vom F. 284°. Die Lsgg. in Aceton u. Bzl. fluorescieren schön violett. Wird von HJ nur wenig angegriffen. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht 2-Methoxyanthrachinon, $C_{14}H_{10}O_3$, aus A. schwach gelbe Nadeln vom F. 192–193°. 2,2'-Dioxydianthryl gibt in alkal. Lsg. mit Benzoldiazoniumchlorid einen bordeauxgefärbten Nd. eines Dibenzolazoderiv., $C_{18}H_{14}O_2(N_2 \cdot C_6H_5)_2$, l. grün in H_2SO_4 , F. ca. 250°. Wurde nicht näher untersucht. — Mit Diazosulfanilsäure erhaltener Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade bordeauxfarbig in einer blauerer Farbe als die des entsprechenden 2-Anthrolderiv.

Fraktion (C), mit Aceton gewaschen und aus A. umkristallisiert, bestand aus 3,3'-Dioxydianthron, $C_{22}H_{18}O_4$ (II.). Bildet mit Aceton eine Molekülverb. $C_{18}H_{14}O_4$, C_6H_6O . Aus A. kleine, farblose, prismatische Nadeln, die etwas unbestimmt bei ca. 300° schmelzen und kurz vor dem F. sich grün färben. Ll. in kochendem A. in nichtfluoreszierender Lsg., l. gelb in H_2SO_4 , ebenso in NaOH, welche Lsg. allmählich rot wird. Kuppelt nicht mit Benzoldiazoniumchlorid. Liefert mit HJ

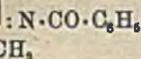
3-Oxyanthranol. — *Diacetyl*deriv., $C_{18}H_{16}O_4(C_2H_5O)_2$. Bei 2-stdg. Kochen von 3,3'-Dioxydianthron mit Acetanhydrid. Farblose, prismatische Nadeln vom F. 190 bis 191°. L. gelb in H_2SO_4 ; fluorescierend l. in Bzl. (mit blauer Farbe) und A.; ohne Fluorescenz in Eg. — *Tetraacetyl*deriv., $C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5O)_4$ (der Dienolform III.). Bei 1 stdg. Kochen von 3,3'-Dioxydianthron mit Acetanhydrid in Ggw. einer Spur Pyridin, bezw. ebenso aus dem Diacetylderiv. Farblose Platten vom F. 265°. L. in H_2SO_4 mit Magentafarbe, in Bzl. blau, fluorescierend. Mit rauchender HCl werden die Acetylgruppen abgespalten. — 3,3'-*Dimethoxydianthron*, $C_{18}H_{16}O_4$. Aus 3,3'-Dioxydianthron mit Diazomethan. Farblose Nadeln aus Aceton, F. 217°, gelb l. in H_2SO_4 . — Die Red. von 3,3'-Dioxydianthron mittels Zinkstaub und NH_3 ergab 3-Oxyanthranol und 2,2'-Dioxydianthryl. — Oxydation von 3-Oxyanthranol mit $FeCl_3$ in kochendem Eg. führte zu den gelblichgrünen Krystallen des 3,3'-Dioxydianthrons, das als Tetraacetylderiv. der Enolform, F. 265°, identifiziert wurde. — Eine gute Darstellungsweise für 3,3'-Dioxydianthron ist die Oxydation von 3-Acetyloxyanthranol, F. 155°, mit $FeCl_3$ in Eg.; 86% Ausbeute. — Die Stellung der Hydroxylgruppen im 3,3'-Dioxydianthron und 2,2'-Dioxydianthryl ist festgelegt durch ihre Beziehungen zum 3-Oxyanthranol. — Die Oxydation von 3,3'-Dioxydianthron mit $KMnO_4$ in W. führte zu einem orangefarbenen amorphen Prod., das nach Reinigung mittels Aceton glänzende orangefarbene Nadeln ergab, die über 300° sich langsam zers. und bei 350° noch nicht vollständig geschmolzen sind. L. in H_2SO_4 schön blauviolett, in verd. Alkali rot. Sehr wahrscheinlich ist diese Substanz 3,3'-Dioxydianthrachinon, $C_{18}H_{14}O_3(OH)_2$, wobei die Stellung der Hydroxylgruppen — entweder in 3,3' oder in 3,6' — noch ungewiß ist. — *Acetyl*deriv., mit Acetanhydrid und Pyridin, goldgelbe Nadeln, schm. zwischen 160–170°, wird wieder fest und schm. dann scharf bei 276°. Lsg. in Bzl. fluoresciert stark grün. — Die Red. von 2-Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und NH_3 in Ggw. von verd. A. lieferte in guter Ausbeute 3 Oxyanthranol. Hingegen ergab die Anwendung von Al-Pulver im Überschuß und NH_3 in verd. A. nach 1-stdg. Erhitzen eine gelbe Lsg., die sich an der Luft rötete und hauptsächlich aus dem Ammoniumsalz von 3 Oxyanthranol besteht. Weiteres 1-stdg. Erhitzen führte nach Abfiltrieren vom Aluminiumd. u. Neutralisieren mit HCl zu schwach gelben Flocken von 2-Anthrol. Wird grün bei 195° und erweicht bei 210°. Da diese Methode 2-Anthrol in guter Ausbeute ohne viel Verunreinigungen gibt, wurde sie durch eine vorläufige Patentanmeldung geschützt (A. P. 1375972. C. 1921. IV. 514). — 2-Anthrylacetat, $C_{11}H_8O(C_2H_5O)$. Aus Bzl. farblose Blättchen, F. 195° (LIEBERMANN, LIEBIGS Ann. 212. 26, gibt 198°). — 2-Anthryläthyläther. Aus der alkoh. Mutterlauge der Acetylierung des 2 Anthrols. Aus verd. A. Nadeln vom F. 144,5–146° (vgl. LIEBERMANN u. HAGEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1427, F. 145–146°). Unl. in verd. Alkali. — Die Fraktion (A) der ursprünglichen Lsg. bestand hauptsächlich aus 3-Oxyanthranol. (Journ. Chem. Soc. London 121. 289–300. Febr. [18./1.] Leeds, Univ.) BEHRLE.

A. E. Tschitschibabin und J. G. Bylinkin, *Über Benzoylierungsprodukte des α -Aminopyridins*. Beim Benzoylieren von α -Aminopyridin erhielten Vff. bei den ersten Verss. eine Substanz vom F. 87°, deren Zus. einem Monobenzoyl- α -aminopyridin (I.) entsprach. Da in der Literatur von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem.



Ges. 26. 2187. 27. 1320; C. 93. II. 819. 94. II. 43) ein Monobenzoyl- α -aminopyridin vom F. 165° beschrieben ist, hofften sie, daß hier wohl 2 tautomere Formen (I. u. II.) vorliegen würden, deren Eigenschaften u. Struktur sie genau festlegen wollten. Es gelang ihnen auch, beim Benzoylieren des α -Aminopyridins nach verschiedenen

Veff. 2 Körper vom F. 87° u. 166—167° zu gewinnen, von denen der zweite aber nach Analyse u. Eigenschaften sich als *Dibenzoyl- α -aminopyridin*, bei dem zwischen Formel III. und IV. noch keine Entscheidung getroffen werden kann, herausstellte. Es dürfte demzufolge das MARCKWALDSche Monobenzoyl- α -aminopyridin als Dibenzoylprod. aufzufassen sein. Die Konstitution des Benzoylaminopyridins (F. 87°) ergab sich noch daraus, daß das bei der Einw. von CH₃J entstehende Jodid mit Alkali das Benzoylierungsprod. des N-Methyl- α -pyridonimidis (V.) bildet.



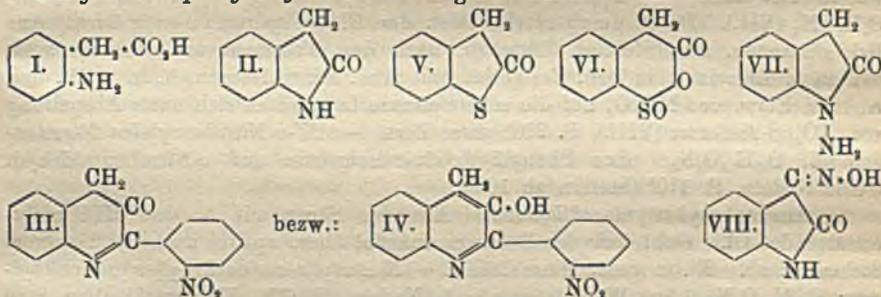
Versuche. Das Benzoylieren des α -Aminopyridins wurde unter verschiedenerlei Bedingungen mittels Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid ausgeführt, wobei das Dibenzoylprod. sich durch seine Schwerlöslichkeit in Lösungsm. wie A. und \bar{A} . vom Monobenzoylderiv. trennen ließ. — *N-Benzoyl- α -aminopyridin*, C₁₂H₁₀ON₂ (I.). Aus verd. A. und \bar{A} . Nadeln vom F. 87°. Sl. in A., \bar{A} ., Bzl., Aceton und verd. Säuren, wl. in W. Besitzt sehr starke lokal anästhetisierende Eigenschaften. — *Chloroplatinat*, (C₁₂H₁₀ON₂, HCl)₂PtCl₄. Aus h. W. orangefarbene Nadeln. F. 230° unter Zers.; wl. in W. — *Pikrat*, C₁₈H₁₃O₅N₆. Aus h. A. gelbe Nadeln, F. 193°. Wl. in A. — *Dibenzoyl- α -aminopyridin*, C₁₆H₁₄O₂N₂ (III. oder IV.). Aus h. A. Nadeln vom F. 166—167°. Swl. in k. A. Wird leicht zum Monobenzoylprod. verseift u. ebenso aus diesem zurückgebildet. Schon beim Umkrystallisieren aus h. A. läßt sich die B. von Benzoesäureäthylester durch dessen Geruch nachweisen, es kann daher als Benzoylierungsmittel angesprochen werden. Unl. in verd. Säuren, l. in starken unter B. von Benzoesäure. Mit PtCl₄ und Pikrinsäure werden Salzgemische erhalten, deren Zus. zwischen der von Mono- und Dibenzoylderiv. liegt. — *N-Methyl- α -pyridon- α -benzoylimid*, C₁₃H₁₁ON₂ (V.). Benzoyl- α -aminopyridin wurde mit CH₃J im Rohr im kochenden Wasserbad erhitzt (2 Std.). Durch Umkrystallisieren des Reaktionsprod. aus h. W. bildeten sich körnige, gelbe Krystalle, nicht schm. bei 200°, die mit AgNO₃ einen Nd. von AgJ gaben. Dieses Jodid wurde mit KOH zers., das entstandene dickliche Öl in \bar{A} . getrocknet, und nach Verdunsten des \bar{A} . eine krystallinische M. erhalten. Sl. in A., Bzl. u. Essigester, wl. in PAe. und k. \bar{A} . Aus der warmen äth. Lsg. goldgelbe Krystalle, F. 70°. Unbeständig an der Luft, ll. in verd. Säuren. — *Pikrat*. Swl. in k. A. Aus h. A. gelbe Prismen. F. 157°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 998—1002. 8/4. [17/2.])

BEHRLE.

P. W. Neber, *Über die freie o-Aminophenylelessigsäure, ihre Ester und Umsetzungen*. Angefangen von KEKULÉ hatten sich mehrere Forscher bemüht, die freie o-Aminophenylelessigsäure darzustellen und zwar erfolglos aus dem Grunde, weil die Red. der o-Nitrophenylelessigsäure wahrscheinlich wie auch die anderen angewandten Herst.-Methoden in saurer Lsg. und unter Bedingungen ausgearbeitet wurden, bei denen sich die o-Aminophenylelessigsäure sofort zu Oxindol anhydriert. Deshalb wurde diese Säure auch im freien Zustande nicht für existenzfähig gehalten. Um zu geschwefelten Abkömmlingen des Phenylelessigsäureamids zu gelangen, unternahm es Verf. hierzu erst die o-Aminophenylelessigsäure durch Red. der entsprechenden Nitrosäure in alkal. Lsg. bezw. durch Aufspaltung von Oxindol mit Baryt zu gewinnen. Hierbei wurde gegenüber MARSCHALK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 582; C. 1912. I. 1382) festgestellt, daß schon Kochen mit Alkalicarbonatlsg. genügt, um, wenn auch äußerst langsam, den Lactamring des Oxindols zu öffnen.

HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2775; C. 1917. I. 212) reduzierte o-Nitrophenylelessigsäure in ammoniakalischer Lsg. mit FeSO₄ und erhielt durch Ansäuern der Lsg. des Reduktionsprod. und Eindampfen Oxindol. Verf. modifizierte diese Darst. etwas, wodurch die Red. der Nitrosäure fast quantitativ wurde, und gewann

durch Zerlegen des Na-Salzes der reduzierten Säure mit genau 1 Mol. einer Säure bei bestimmter Temp. lange, farblose Nadeln der freien *Aminophenylelessigsäure* (I.), die beim F. 119° stürmisch Wasser abspalten und in *Oxindol* (II) vom F. 126° übergehen. Die Säure erwies sich als relativ sehr beständig und gab alle Umsetzungen, die einer freien Amino- und Carboxylgruppe zukommen. Sie läßt sich acetylieren, benzoylieren, wie auch diazotieren und mit allen für eine Diazolsg. in Betracht kommenden Komponenten kuppeln. Mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd werden die entsprechenden Benzylidenverbb. erhalten, die aber beim Erhitzen nochmals Wasser abspalten und im Falle z. B. des *o*-Nitrobenzaldehyds in III. bezw. IV. übergehen. Beim Ersatz der NH₂-Gruppe der Säure durch den Sulfhydrylrest ergibt sich *o*-Mercaptophenylelessigsäure und durch Ringschluß weiterhin *Thioxindol* (V.). Durch Einw. von SO₂ auf die Diazolsg. entsteht *Phenylelessig o-sulfinsäure*, die sich sofort zu VI. anhydriert. Red. der Diazolsg. führt zur *Phenylhydrazin-o-essigsäure*, die beim Erwärmen *N-Aminooxindol* (VII.) gibt, dessen Konstitution durch Rk. der NH₂-Gruppe mit *o*-Nitrobenzaldehyd sowie durch die Überführung in Oxindol und *β-Isatoxim* (VIII.) bewiesen wird. Der Nachweis der Carboxylgruppe in der *o*-Aminophenylelessigsäure wurde durch die Herst. von Salzen und Estern geführt. Erstere ließen sich glatt gewinnen, während letztere erst nach einigen ergebnislosen Verss. auf die übliche Weise der Einw. von HCl auf die Alkalisalze in A. zu erhalten waren. Der *Methyl*- und *Äthylester* erwiesen sich als so beständig, daß sie acyliert, diazotiert und gekuppelt, mit Nitrobenzaldehyden kondensiert und in *N-Acetyl-o-aminophenylelessigsäureamid* übergeführt werden konnten.



Experimentelles. *o*-Nitrophenylelessigsäure, nach REISSERT aus *o*-Nitrotoluol und Oxalester mit Na. Ausbeute 60%. — *Ba-Salz* der *o*-Aminophenylelessigsäure, C₁₀H₉O₄N₂Ba + 3H₂O. Aus *o*-Nitrophenylelessigsäure mit Ba(OH)₂ und FeSO₄. — *Na-Salz*, C₈H₇O₃NNa + 3H₂O, aus dem *Ba-Salz*. — *Ag-Salz*, C₈H₇O₃NAg, schneeweiße Nadeln. — *Cu-Salz*, C₁₀H₉O₄N₂Cu, in feuchtem Zustande an der Luft leicht oxydabel. — *o*-Aminophenylelessigsäure, C₈H₉O₃N (I.). Aus dem Na-Salz mit H₂SO₄. Aus verd. Eg, stark lichtbrechende Nadeln vom F. 119° unter stürmischer Wasserabspaltung und Übergang in Oxindol. Ll. in verd. Alkalicarbonat und in verd. Mineralsäuren, swl. in b. Lg. etwas leichter in h. Bzl. und Essigäther. In konz. H₂SO₄ gelblich l., die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit W. — Geht mit Säuren quantitativ über in Oxindol (II.) vom F. 126°. — *N-Acetyl-o-aminophenylelessigsäure*, C₁₀H₁₁O₃N. Aus Chlf. in weißen Krystallbücheln vom F. 158° (bei raschem Erhitzen). Sintert bereits bei 150°. L. in k. verd. Na₂CO₃-Lsg. Geht mit Säuren oder Alkalien beim Erwärmen in *N-Acetyloxindol*, F. 127°, über. — *N-Benzoyl-o-aminophenylelessigsäure*, C₁₅H₁₃O₃N. Aus verd. A. Nadeln vom F. 179° (Sintern bei 170°). Ll. in verd. Sodalsg., l. in konz. H₂SO₄, wl. in b. Lg., Bzl. u. Essigäther, sl. in A. — *N-Benzoyl-o-aminophenylelessigsäuremethylester*, C₁₆H₁₅O₃N. Aus dem Na-Salz mit Dimethylsulfat. Aus verd. A. Nadeln, vom F. 103°. — *o-β-Naphthol-azophenylelessigsäure*, C₁₈H₁₄O₄N₂. Durch Kuppelung der Diazolsg. der *o*-Amino-

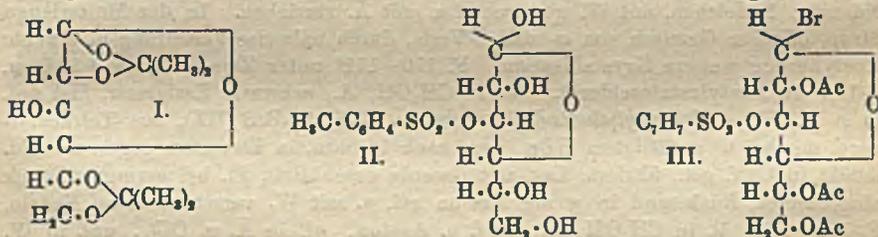
phenylelessigsäure mit β -Naphthol. Aus A. leuchtend rote Nadeln vom F. 211—213°. — Ll. in h. Na_2CO_3 , l. in konz. H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe, wl. in konz. HCl. Na-Salz, aus konz. NaOH in glänzenden Blättchen. — *o*- β -Naphtholazophenylelessigsäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus A. leuchtend rote Nadelbüschel, vom F. 127°. — *N*-*o*-Nitrobenzyliden-*o*-aminophenylelessigsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus der Säure u. *o*-Nitrobenzaldehyd. Aus A. Nadeln, vom F. 146° (Sintern ab 142°). Färbt sich beim Schmelzen erst gelb, bei weiterem Erhitzen rot und spaltet W. ab. L. in verd. k. Sodalsg. und in konz. H_2SO_4 , wl. in konz. HCl u. h. Lg., leichter in h. Bzl, ll. in h. Essigester und A. — *2*-*o*-Nitrophenyl-3-keto-3,4-dihydrochinolin bezw. α -*o*-Nitrophenyl- β -oxychinolin, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$ (III. bezw. IV.). Aus *o*-Aminophenylelessigsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd im Metallbad bei 115°. Aus Eg. gelbrote Nadeln, vom F. 227°. Unl. in Alkalien, werden von h. NaOH zersetzt. L. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, swl. in konz. HCl. — *N*-*m*-Nitrobenzyliden-*o*-aminophenylelessigsäure, Herst. wie bei der *o*-Verb. Aus A. gelblich gefärbte Nadeln, vom F. 147°. — *N*-*p*-Nitrobenzyliden-*o*-aminophenylelessigsäure. Aus A. gelbe Nadeln, vom F. 157°. — Phenylelessig-*o*-sulfinsäureanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$ (VI.). Aus der Diazolsg. der Säure mit SO_2 und Kupferbronze. Aus Essigäther in schwach bräunlichen Kristalldrüsen, F. 185° (Sintern ab 177°). Unl. in Na_2CO_3 , wl. in h. W. und Bzl, ll. in Essigester. L. in gelber Farbe in konz. H_2SO_4 . — Phenylhydrazin-*o*-essigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Aus der Diazolsg. durch Red. mit SnCl_2 und konz. HCl. Nadeln aus A., F. 121°. Ll. in verd. k. Sodalsg., verd. Mineralsäuren und A., zl. in Essigäther, wl. in Lg. u. Bzl. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. — *N*-Aminooxindol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$ (VII.). Darst. durch rasche Dest. der Phenylhydrazin-*o*-essigsäure. Aus Bzl. glänzende, durchsichtige Blättchen, nach dem Trocknen und Pulvern weiß. Wl. in h. Ligroin, l. in Bzl, Essigester und verd. Mineralsäuren, ll. in h. W. und A. Bei Einw. von NaNO_2 auf die schwefelsaure Lsg. bildet sich unter Abspaltung von NO_2 β -Isatoxim (VIII.), F. 220° unter Zers. — *N'*-*o*-Nitrobenzyliden-*N*-amino-oxindol, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus Phenylhydrazin-*o*-essigsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln, F. 170° (Sintern ab 163°).

o-Aminophenylelessigsäureäthylester. Aus der Säure mit A. und HCl nicht-erstarrendes Öl. Geht bei der Dest. in Oxindol über, spaltet auch bei längerem Stehen A. ab. Sil. in verd. Mineralsäure. — *N*-Acetyl-*o*-aminophenylelessigsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Aus W. mit wenig A. Nadeln, F. 66°. Unl. in Alkalien, l. in konz. Säuren, wl. in Ligroin, ll. in h. Bzl, Essigäther und W., sl. in k. A. — *N*-Acetyl-*o*-aminophenylelessigsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus der vorhergehenden Verb. durch NH_3 in A. Aus W. schneeweiße Nadeln, F. 203°. Swl. in h. Lg., wl. in h. Bzl, l. in Essigäther und konz. Säuren, ll. in h. A. u. W. — *N*-Benzyl-*o*-aminophenylelessigsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Aus A. Nadelbüschel, F. 82°. Löslichkeit wie beim Säureamid. — *o*- β -Naphtholazophenylelessigsäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus der Diazolsg. des Äthylesters und β -Naphthol. Aus Eg. rote Nadeln, F. 127°. Wird durch h. NaOH verseift, löst sich bordeauxrot in konz. H_2SO_4 . — *o*-Nitrobenzyliden-*o*-aminophenylelessigsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Sehr lichtempfindlich, F. 58°. — *m*-Nitrobenzyliden-*o*-aminophenylelessigsäureäthylester. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 119°. — *p*-Nitrobenzyliden-*o*-aminophenylelessigsäureäthylester. Gelbe Kristalle aus A., F. 125°. — Die drei Benzylidenderivv. sind unl. in verd. Mineralsäuren, l. in k. konz. Säuren, wl. in Lg., ll. in h. Bzl, Essigäther u. A. — *o*-Aminophenylelessigsäuremethylester. Nichterstarrendes Öl. Zers. sich bei der Dest. unter B. von CH_2OH und Übergang in Oxindol. Flüchtigt mit Wasserdämpfen. Sil. in verd. Mineralsäuren. — *N*-Acetyl-*o*-aminophenylelessigsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Aus Essigester bräunliche Kristalldrüsen, beim Zerreiben weißes Pulver, F. 90° (Sintern ab 87°). — *N*-Acetyl-*o*-aminophenylelessigsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus dem vorhergehenden Methylester mit alkoh. NH_3 . F. 203°, identisch mit dem aus dem

Äthylester erhaltenen Prod. — *N-Benzoyl-o-aminophenyllessigsäuremethylester*, $C_{16}H_{15}O_3N$. F. 108°, identisch mit dem aus dem Na-Salz der betreffenden Säure mit Dimethylsulfat erhaltenen Prod. Unl. in verd. Mineralsäuren, l. in konz. Säuren, wl. in Lg., zl in h. Bzl., ll. in h. Essigester u. verd. A. — *N-o-Nitrobenzyliden-o-aminophenyllessigsäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_4N_2$. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 79°. — *N-m-Nitrobenzyliden-o-aminophenyllessigsäuremethylester*. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 97° (Sintern ab 91°). Löst sich schwach gelb in konz. H_2SO_4 . — *N-p-Nitrobenzyliden-o-aminophenyllessigsäuremethylester*. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 107° (Sintern ab 105°). Die drei Benzylidenderivv. sind wl. in h. W., l. in Lg. u. konz. H_2SO_4 , ll. in h. Bzl., Essigester u. A. — *o-β-Naphtholazophenyllessigsäuremethylester*, $C_{19}H_{16}O_3N_2$. Aus Eg., dann aus A. leuchtend rote Nadeln. F. 145°. L. in konz. H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe. — *o-Azoxyphenyllessigsäure*. Bildet sich als Nebenprod. bei der Red. der *o*-Nitrophenyllessigsäure mit $Ba(OH)_2$ und $FeSO_4$. F. 250°. *Athylester*, $C_{10}H_{11}O_3N$. B. bei der Veresterung des unreinen Na-Salzes der *o*-Aminophenyllessigsäure. Aus A. in rötlich gelben Nadeln vom F. 69°. — *Methylester*, $C_8H_9O_3N$. Aus A. in gelbroten Nadeln vom F. 114° (Sintern schon wesentlich früher). Beide Ester sind sehr lichtempfindlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 826–48. 8/4. [30/1.] Tübingen, Univ.)

BEHRLE.

Karl Freudenberg und Otto Ivers, *Synthesen gemischt-acylierter Halogenzucker*. Da die Verf. zur Darst. teilweise acylierter Zucker (E. FISCHER und CH. RUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 88. BERGMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 298. NOH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 321; C. 1916. I. 244; 1918. I. 626. 614) bei der Synthese teilweise acylierter Glucoside versagen, wurde als erste Stufe zu deren Darst. die von Acetobromglucose angestrebt, in der einzelne Acetylyle durch andere Säurereste ersetzt sind. Als möglichst stabiler Säurerest diente der der *p*-Toluolsulfosäure. Diacetonglucose gab mit Toluolsulfochlorid in Ggw. von starkem wss. Alkali oder Pyridin Diacetontoluolsulfoglucose. Verd. w. H_2SO_4 spaltet zunächst die Acetonreste, langsamer die Toluolsulfosäure ab unter B. von 3-Toluolsulfoglucose (II.) bei Annahme der Formel I. nach KARRER (Helv. chim. Acta 4. 729; C. 1922. I. 404), da sie mit Aceton-HCl in die Diacetontoluolsulfoglucose zurückverwandelt wird. Mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin entsteht eine kristallinische Tetracetyltoluolsulfoglucose, die mit HBr-Eg. Triacetyltoluolsulfobromglucose (III.) gibt. Diese Verb. entsteht einfacher bei der Einw. von HBr-Eg. direkt auf



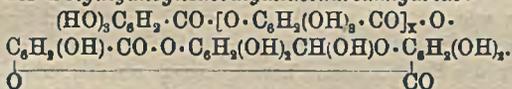
Diacetontoluolsulfoglucose. Aus dem Bromid gewinnt man mit AgO in CH_3OH das Triacetyltoluolsulfomethylglucosid. Ebenso einfach gelingt die Darst. von Triacetylbenzoylbromglucose aus Diacetonbenzoylglucose. Da die Triacetyltoluolsulfobromglucose gegen fl. HBr unter Bedingungen beständig ist, bei denen in der Acetobromglucose bzw. Pentacetylglucose das Acetoxyyl in 6-Stellung durch Br ersetzt wird (E. FISCHER u. E. F. ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 833; C. 1902. I. 758; E. FISCHER u. K. ZACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3761; C. 1913. I. 389) ist in ihr möglicherweise die 6-Stellung mit der Toluolsulfogruppe besetzt, dann wäre in der Diacetonglucose diese Stelle frei. — Octacetylmaltose gab mit absol. äth. HCl ein sehr empfindliches Chlorid, verschieden von den beiden als Hept-

acetylchlormaltose beschriebenen Analogen (E. FISCHER u. E. F. ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34 2885; C. 1901. II. 981; SCHLIEPHACKE, LIEBIGS ANN. 377. 185; C. 1911. I. 132) vermutlich eine Octaacetylchlormaltose. Auf Grund der Reaktionsfähigkeit wird vermutet, daß hier ein durch Öffnung eines O-baltigen Ringes entstandenes Additionsprod. von HCl an Octaacetylmaltose, somit ein neuer Typ von Acetylhalogenzuckern vorliegt. — Die Darst. von Diacetonglucose aus β -Glucose u. Aceton-HCl (vgl. E. FISCHER u. CH. RUND, l. c.; P. A. LEVENE u. G. M. MEYER, Journ. Biol. Chem. 48. 236; C. 1921. III. 1319) ließ sich verbessern, insbesondere bindet man HCl durch Zugabe von 5-n-überschüssiger NaOH, die gleichzeitig die Monoacetonglucose aufnimmt.

Diacetontoluolsulfoglucose, $C_{19}H_{36}O_8S$, beim Erwärmen von Diacetonglucose mit Toluolsulfochlorid u. 50%ig. KOH in kleinen Portionen auf dem Wasserbade und Schütteln. Nach 2 Min. Hauptmenge der Lauge abgegossen, erstarrendes Prod. mit k. W. gewaschen u. verd. H_2SO_4 verrieben, Lösen in k. Pyridin u. Zusatz von W., Darst. auch durch Lösen der Komponenten in Pyridin u. 14 Std. aufbewahren bei 30°. Aus CH_3OH feine, oft zu Büschel vereinigte Nadeln, F. 120–121°, bei 15 ccm u. 79° getrocknet. $[\alpha]_D^{20} = -81,7^\circ$ u. -82° in Acetylentetrachlorid. Ll. in Chlf., Bzl., Ä., schwerer in CH_3OH u. A., fast unl. in W. Schmeckt bitter. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Beständig gegen fl. NH_3 bei 100°. Mit sd. Hydrazin erst nach 16 Stdn. völlige Rk. — *Toluolsulfoglucose*, $C_{11}H_{18}O_8S$, beim Erwärmen der vorigen Verb. in 96%ig. A. mit n- H_2SO_4 8 Stdn. in einer Druckflasche auf 70°. A. im Vakuum verdampft, Rückstand mit w. W. erneut 8 Stdn. auf 70° erwärmt. Fl. mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert u. bei geringem Druck eingedampft. Bei Zugabe von Essigester bleibt die Hauptmenge von toluolsulfonsaurem Ba ungel., noch mehr darnach durch Fällen mit Ä. Filtrat im Vakuum eingedampft, Hauptmenge krystallisiert beim Stehen, auf Ton, dann mit wenig Isobutylalkohol angerieben, wieder auf Ton gebracht und mit Paë. gewaschen. Aus sehr wenig Isobutylalkohol Nd. des Hydrats, enthält lufttrocken 1 Mol. W., das im Hochvakuum bei 37° entweicht. F. unscharf 70–71°, bei 65–66° Sintern. $[\alpha]_D^{19} = +39,64^\circ$ u. $39,42^\circ$. Schmeckt bitter, reduziert FEHLINGSche Lsg. etwa so stark wie Glucose. Ll. in W., Chlf., CH_3OH , A., schwerer Essigester, fast unl. in Ä. Oxydation mit Hypojodit verläuft wie bei Glucose. — *Tetracetyltoluolsulfoglucose*, $C_{31}H_{36}O_{12}S$, aus II. bei 20-stdg. Stehen mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin. Fl. in n- H_2SO_4 gegossen. Nd. mkr. Nadelchen, mit W. gewaschen u. mit Ä. verrieben. In der Mutterlauge Sirup, offenbar Gemisch von α - und β -Verb., durch teilweise Verseifung u. erneute Acetylierung weitere Krystallisation. F. 170–171° unter Zers. $[\alpha]_D^{20} = +13,6^\circ$ u. $+13,7^\circ$ in Acetylentetrachlorid. Ll. in CH_3OH , A., schwerer Essigester, fast unl. in Ä. u. W. — *Triacetyltoluolsulfobromglucose*, $C_{19}H_{32}O_{10}BrS$ (III.), aus Tetracetylverb. mit bei 0° gesättigtem HBr. Lsg. nach 14 Stdn. in Eiswasser gegossen. Nd. feucht in Chlf. gel., filtrierte Lsg. mit Tonerde geschüttelt, Fl. bei geringem Druck eingedampft, Rückstand in wenig Aceton gel. u. mit W. versetzt. Feine Nadeln, F. 150–151°, ll. in CH_3OH , A., Chlf. u. Aceton, wl. in Ä. u. CCl_4 , unl. in W. $[\alpha]_D^{20} = +164,4^\circ$ u. $+163,2^\circ$ in Acetylentetrachlorid. B. auch aus Tetraacetyltoluolsulfoglucose mit fl. HBr im Rohr bei 15°. Einfachste Darst. aus Diacetontoluolsulfoglucose in Eg.-HBr (bei 0° gesättigt) bei 20-stdg. Stehen bei 15–18°, Eingießen in Eiswasser, Absaugen, Durchrühren mit Ä., dann aus Aceton u. W. Rückbildung von Tetracetyltoluolsulfoglucose beim Erwärmen in Eg. mit Essigsäureanhydrid und Zugabe von $TiCl_3$ in Eg. auf dem Wasserbade, nach 1 Stdn. Eingießen in W. — *Triacetyltoluolsulfomethylglucosid*, $C_{20}H_{34}O_{11}S$, beim Schütteln von III. in CH_3OH 14 Stdn. mit $AgCO_3$. Fl. im Vakuum eingedampft. Aus wss. CH_3OH feine Nadeln, im Vakuum bei 79° getrocknet. F. 138°, ll. in CH_3OH , A., Aceton, wl. in Ä. unl. in W. $[\alpha]_D^{25} = -17,1^\circ$ und $-16,9^\circ$ in Acetylentetrachlorid. — *Triacetylbenzoyl-*

bromglucose, $C_{12}H_{21}O_6Br$, bei 20-stdg. Stehen von Diacetonbenzoylglucose mit Eg-HBr (bei 0° gesättigt). Beim Eingießen in W. zähe M., mit W. durchgerührt, dann noch feucht mit CH_3OH angerieben. Aus Aceton mit W. F. 152°, $[\alpha]_D^{20} = +162,5^\circ$ in Acetylentetrachlorid. Nicht ll. in k. CH_3OH u. A., leichter in Ä. u. Chlf. — *Octacetylmaltose*, besser als nach IRVINE u. DICK (Journ. Chem. Soc. London 115. 593; C. 1920. I. 158) bei 20 Min. Kochen von je 50 g Maltose u. Na-Acetat mit 200 g Essigsäureanhydrid, Eingießen in W., aus CH_3OH . Gibt in Bzl. mit bei 0° gesättigter äth. HCl-Lsg. in einer Druckflasche bei Zimmertemp. nach 4–6 Stdn. *Octacetyl(?)chlormaltose*, $C_{28}H_{30}O_{19}Cl(?)$ bei Eiskühlung Nadeln, mit CCl_4 u. Ä. gewaschen. F. 112–114°, $[\alpha]_D^{20} = +67,5^\circ$. — Bei den Verss. hat sich Tl zur Best. von leicht abspaltbarem Halogen als brauchbar erwiesen. $TiCl_3$, in Eg. spielend l., spaltet beim Kochen mit der Halogenverb. in Eg. quantitativ gut filtrierbares Tl-Halogenid ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 929–41. 8/4. [13/2.] München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. Freiburg i. Br., Chem. Inst. d. Univ.) BEN.

M. Nierenstein, *Gallotannin*. Kurze Übersicht über die Entw. der Erkenntnis über die Konst. des *Gallotannins*, das Vf. auf Grund seiner Arbeiten (vgl. NIERENSTEIN, SPIERS u. GEAKE, Journ. Chem. Soc. London 119. 275; C. 1921. III. 40) für ein Glucosid des *Polydigalloylleucodigallussäureanhydrids*:



hält. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 29–30. 15/2. 5/1.*.)

RÜHLE.

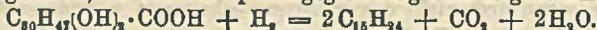
K. Feist und **A. Futtermenger**, *Über die optische Aktivität des Catechins*. Die von FEIST und SCHÖN (Arch. der Pharm. 258. 317; C. 1921. III. 112) erkannte optische Aktivität des *Catechins* führte FREUDENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1204; C. 1921. III. 417. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 247; C. 1921. III. 418) bei der Unters. des Drehungsvermögens des *Catechins* „SCHÖN“ zum Schlusse, daß es sich bei diesem nach dem Drehungswert der wss. Lsg. um ziemlich reines *l*-Catechin handeln könne, wenn dem nicht das optische Verhalten in A. widerspräche. Reines Catechin dreht nach seinen Beobachtungen nicht in A., während Catechin „SCHÖN“ in W. und A. ähnliche Drehungswerte ergeben hatte. Vf. untersuchten zur Aufklärung des Widerspruches das optische Verh. von Catechin (Münden), Catechin (Pegu, Aca), (CÄSAR und LORETZ) und Catechin („SCHÖN“) in W., A. und Aceton und fanden bei den beiden ersten überhaupt keine Drehung und beim Catechin „SCHÖN“ den ursprünglichen Befund. Sie erklären das Ausbleiben der Drehung dadurch, daß es selten gelingt, Catechinslgg. von solcher Klarheit zu erhalten, die es gestatten, eine Lichtdifferenz zu erkennen. Mehr als 1/10¹⁶ Lsgg. ließen sich in A. nicht herstellen und in W. liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Man kann aber exakte Werte finden, wenn die Hydroxylgruppen des Catechins durch Veresterung oder Verätherung geschützt werden. Deshalb wurden die Acetylderiv. nach FREUDENBERG dargestellt und geprüft. Es ergab sich: für Catechin (Münden) F. 132°, $[\alpha]_D^{16} = +35^\circ$, was einem ziemlich reinen Gambircatechin entspricht; für Catechin (Pegu) (CÄSAR und LORETZ) F. 156–160°, $[\alpha]_D^{15} = -13^\circ$, entsprechend einem ausgesprochenen Pegucatechin (*l* + Racemat); für Catechin („SCHÖN“) F. 129–132°, $[\alpha]_D^{15} = -30^\circ$, entsprechend einem etwas weniger reinen *l*-Catechin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 942–44. 8/4. [27/2.] Göttingen, Pharmaceut.-chem. Inst.)

BEHRLE.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen über die Saponine*. (VII. Mitteilung.) (VI. vgl. VAN DER HAAR und TAMBURELLO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3148; C. 1922. I. 466.) Das *Hederagenin* wurde mit *Sitosterin*, *Cholesterin*, *Urson* (MERCK), $C_{20}H_{38}O_2$, und *Oleanol*, $C_{30}H_{50}O_2$, verglichen in physikalischer Hinsicht, in bezug

auf die LIEBERMANNsche Rk. und auf das Verh. bei der Zinkstaubdest., wobei sich eine weitgehende Analogie zwischen diesen Substanzen herausstellte.

Einen Hinweis auf eine mögliche Verwandtschaft von Sapogeninen und Siterin gibt die Tatsache, daß die Na-Salze der Sapogenine in W. stark schäumen, welche Eigenschaft die alkoh. Lsg. des Siterins beim Eingießen in W. auch in schwachem Maße zeigt. Als Alkohol vermag bekanntlich Siterin kein Na-Salz zu bilden. — Die LIEBERMANNsche Rk., mit wenig Substanz in 2 ccm Acetanhydrid + H_2SO_4 ausgeführt, ergab bei den oben angeführten Körpern unter sich ähnliche Farbenrk., die in einer Tabelle im Original nachgesehen werden können. — Da die Zinkstaubdest. im Verbrennungsrohr nach BAEYER ungünstige Resultate infolge zu hoher Erhitzungstemp. lieferte, wurden 5 g Hederagenin mit der 8-fachen Menge Zn Staub in einer Retorte mit Vorlage auf dem Sandbad unter Durchleiten von H_2 bei möglichst niedriger Temp. erhitzt. Bei 8-stdg. Dauer der Dest. war die Ausbeute schlecht, führte man aber die Operation in $2\frac{1}{2}$ Stdn. durch, so erhielt man 70% des Hederagenins an Destillationsprodd., von denen 20% aus „mit Wasserdampf flüchtigem Sesquiterpen“ bestanden, $n_D^{15} = 1,5265$. Um nachzuweisen, daß letzteres das primäre Bildungsprod. der Dest. ist, wurde es am Rückflußkühler erhitzt, und nach 10-stdg. Dauer gab es nicht mehr die violette Schwefelsäurerk., sondern die blaue, wie sie die „mit Wasserdampf nicht flüchtigen KW-stoffe der Zn-Staubdest.“ zeigen. Dieses Umsetzungsprod. kann nun natürlich nicht zur Konstitutionsermittlung des Hederagenins herangezogen werden, aber das „mit Wasserdampf flüchtige Sesquiterpen“ erleidet bei der Dest. auch Veränderungen, die es sehr wahrscheinlich machen, daß es aus einem Gemisch strukturverschiedener Sesquiterpene besteht. Solange es flüchtig ist, stimmt das Mol.-Gew. auf $C_{15}H_{24}$, erst beim Übergang in das „mit Wasserdampf nichtflüchtige, geruchlose, grünfluoreszierende Prod.“ tritt Polymerisation ein. Das mit Wasserdampf flüchtige Sesquiterpen dest. bei 15 mm im wesentlichen zwischen 100 und 140°, $n_D^{16} = 1,5205$ bis 1,5599. — Neben den Sesquiterpenen und W. wird bei der Zinkstaubdest. noch Kohlensäure gebildet, so daß die Spaltungsgleichung sich folgendermaßen darstellt:



Die genau wie beim Hederagenin ausgeführte Zinkstaubdest. von *Siterin*, *Cholesterin* und *Urson* ergab in den 3 Fällen ein fluoreszierendes Öl, das durch Dest. mit Wasserdampf in ein flüchtiges, leichtes Öl von charakteristischem Geruch und eine nichtflüchtige geruchlose Masse getrennt werden konnte. Bei diesen Prodd. traten wieder dieselben Farbdifferenzen bei der Eiseessigschwefelsäurerk. auf, wie bei den aus Hederagenin erhaltenen. Zur Erleichterung des Vergleiches erwies es sich hierbei als geeignet, das Essigsäureanhydrid der eigentlichen LIEBERMANNschen Rk. durch Essigsäure zu ersetzen. Die Einzelheiten der Farbenrk. sind in 2 Tabellen im Original niedergelegt. — Zur Aufklärung der Konst. des Hederagenins wurde es mit alkal. $KMnO_4$ oxydiert, wobei eine zweibasische Säure entsteht, die sich in ein schön kristallinisches cyclisches Keton überführen läßt. Die zweibasische Säure enthält noch den Terpenkern, wirkt stark hämolytisch und schäumt heftig mit W., besonders als Na-Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1054 bis 1066. 8/4. [27/2.] Utrecht.)

BEHRLE.

Wolfgang Pauli, *Über Proteinionenbeweglichkeit*. Wie bereits früher mitgeteilt (SVEN ODÉN und PAULI, Akad. Anz. 1918. Nr. 24), läßt sich bei den Säuresalzen der Proteine infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung die Proteinionenbeweglichkeit nicht durch Ermittlung von λ_{∞} berechnen, während man mit

Hilfe der Beziehung: $u_{Prot.} = \frac{K - (C_H u_H + C_{Cl} v_{Cl})}{C_{Cl} - C_H}$ zum Ziel gelangt.

Die neuerdings mit SVEN ODÉN nach dieser Methode ermittelten Werte der Ionen-

beweglichkeit für *Glutin* und ein durch 1-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf 120° daraus gewonnenes *Glutinpepton*, *Glucose* genannt, in HCl-Lsg. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Glutin: Konz. 14%, $K = 0,424 \cdot 10^{-4}$ f. 18°.

HCl	K	Normalität der Proteinionen	$U_{\text{Prot.}}$
0,0075-n.	$5,411 \cdot 10^{-4}$	$6,083 \cdot 10^{-3}$	10,37
0,01-n.	$8,296 \cdot 10^{-4}$	$7,798 \cdot 10^{-3}$	17,00
0,125-n.	$13,381 \cdot 10^{-4}$	$8,991 \cdot 10^{-3}$	30,32
Glucose: Konz. 1%, $K = 0,989 \cdot 10^{-4}$ f. 18°.			
0,015-n.	$18,474 \cdot 10^{-4}$	$10,134 \cdot 10^{-3}$	16,60
0,025-n.	$49,997 \cdot 10^{-4}$	$12,958 \cdot 10^{-3}$	32,01

Mit M. Adolf wurde nach dem gleichen Prinzip die Beweglichkeit des positiven höchstwertigen *Globulins* bei 25° zu 40 reziproken Ω bestimmt. — Die Metallsalze gewisser Eiweißstoffe sind dagegen selbst bei großen Verdünnungen recht beständig, so daß die Extrapolation auf λ_{∞} möglich ist und sich $v_{\text{Prot.}}$ nach dem 1. Verf. berechnen läßt. Es wurde gefunden, daß 2 Alkalisalze des *Caseins* existieren, ein einfaches Na_2 (Caseinat)“ dessen $v_{\text{Prot.}}^{25^\circ} = 32,5$ ist, u. ein komplexes Na_2 (Caseinat [Casein])“ mit $v_{\text{Prot.}}^{25^\circ} = 28$. Für die negative *Globulation* wurde die Wertigkeit 4 und $v_{\text{Prot.}} = 50$ reziproke Ω gefunden. Das Mol.-Gew. des Globulins ergibt sich daraus zu 12000, das des Caseins zu 2000. (Biochem. Ztschr. 127. 150—55. 28/2. 1922. [18/10. 1921.] Wien, Univ.) OHLE.

Clark E. Davis und Earle T. Oakes, *Weitere Untersuchungen der physikalischen charakteristischen Eigenschaften der Gelatinelösungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1526; C. 1922. I. 875.) Vff. berichten zunächst über Verss. zur Best. der Änderung der D. einer 1%ig. Lsg. einer Hautgelatine mit 0,5% Asche und P_H 8,0 mit der Änderung der Temp. in dem Intervall 0—60°. Die Änderung erfolgt parallel der Änderung der D. des W. in demselben Intervall u. kann durch die Formel $D_g = D_w + 0,00290$ ausgedrückt werden, in der D_g die D. der 1%ig. Gelatinelsg. u. D_w die des W. bei derselben Temp. ist. Ferner wird gezeigt, daß die D. der *Gelatinelsg.* bei derselben Temp. eine lineare Funktion ihrer Konz. ist. Der Übergangspunkt der Gelatine-Solform A in die Gelform B liegt bei 38,04°. Die Änderungen der Viscosität der Gelatinelsgg. mit der Konz. bei 40° lassen sich durch die von ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 1. 285) aufgestellte Formel ausdrücken, während die HATSCHEKsche Gleichung (Biochemical Journ. 10. 325; C. 1917. I. 46) versagt. Die Viscositäts-Temp.-Kurve der Gelatine zeigt beim Umwandlungspunkt eine deutliche Richtungsänderung. Die Kurve Viscosität-Konz. der H⁺-Ionen für Gelatinelsgg. bei 40° zeigt zwei Maxima der Viscosität, von denen das eine bei P_H 3,5, das andere bei P_H 11—12 liegt. Das dazwischen vorhandene und unzweideutig nachgewiesene Minimum liegt zwischen P_H 7 u. P_H 8. Das bei 25° bei P_H 4,7 beobachtete Minimum ist vermutlich nur ein scheinbares. Da die Viscosität der Gelatinelsgg. nur dann mit dem Alter zunimmt, wenn sie unter den Übergangspunkt abgekühlt werden, haben die Vff. ihr Verf. zur Best. der Viscosität der Gelatinelsgg. dahin abgeändert, daß sie die Lsgg. nach dem Filtrieren wieder auf 50° erhitzen, sie dann in den auf die gewünschte Temp. erhitzten Thermostaten stellen und kräftig umrühren, bis sie die Temp. des Thermostaten angenommen haben. Das Alter wird dann von dem Augenblick an gerechnet, in dem die Lsgg. 38,03° w. waren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 464—79. März 1922. [5/8. 1921.] New York [N. Y.], Research Lab. of the National Biscuit Company.) BÖTTGER.

J. Marcusson, *Struktur und Bildung der Huminsäuren und Kohlen (zweite Mitteilung)*. (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 437; C. 1921. IV. 1115.) Gegenüber der Auffassung ELLERS (Brennstoffchemie 3. 49; C. 1922. I. 823) hält Vf. seine Ansicht, daß die *Huminsäuren als Carbonsäuren eines polymerisierten peri-Difurans* anzusprechen sind, unter ausführlicher Begründung aufrecht. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 165—66. 7/4. [12/3.] Berlin-Dahlem.) JUNG.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. L. Funke, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Wirkung der Diastase von Aspergillus niger*. Die optimale Wrkg. bildet eine breite Zone von etwa $\text{pH } 3,5\text{--}5,5$. Weder die Konz. der Diastase noch die chemische Zus. der Kulturfl. schienen von Einfluß zu sein. Diastase aus dem Mycel extrahiert gab dieselben Ergebnisse. Die Form der Kurve ist fast identisch mit der Dissoziationsrestkurve eines amphoterer Elektrolyten. Auch die Kurve, die man mit *Malzdiastase* unter dem Einfluß der $[\text{H}^+]$ erhält, scheint in ihrer sauren K. mit dem der Diastase aus *Aspergillus* übereinzustimmen; die K. der Base ist aber größer, nämlich $5,76 \times 10^{-11}$. Die Diastase von Malz ist also als Base die schwächste. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 12—14. 28/3. [28/1.] Utrecht. Bot. Lab.) GROSZFELD.

J. W. Janzen und L. K. Wolff, *Studien über den Bakteriophagen von d'Herelle*. I. *Der Bakteriophag bei febris typhoidea*. Es gelang Vf., diesen Bakteriophagen in den Faeces von genesenden Typhuskranken nachzuweisen. Durch Anwendung des Bakteriophagum antityphoideum konnte der Krankheitsverlauf zwar einigermaßen günstig beeinflusst werden, aber nicht mit durchschlagendem Erfolg. Vielleicht liegt dies daran, daß der Bakteriophag zufällig nicht auf das Krankheitsbakterium eingestellt war. Weitere Verss. ergaben auch tatsächlich, daß der Bakterienstamm, der durch den einen Bakteriophagen beeinflusst wird, durch den andern unbeeinflusst bleibt und umgekehrt. Durch Agglutination mit hochwertigem Pferdeserum konnte kein Unterschied gefunden werden. Die Aufgabe ist daher, einen Bakteriophagen zu finden, der auch auf negative Stämme wirkt, wobei nötigenfalls ein Gemisch verschiedener Bakteriophagen angewendet werden kann. — Eine Dosis von 10 ccm Bakteriophagen per os bewirkte bereits am folgenden Tage Anwesenheit derselben in den Faeces, auch bei zwei Typhuskranken, die vorher keine besaßen. Entgegen d'HERELLE wurde gefunden, daß die Bakteriophagen durch lebende Typhusbazillen absorbiert werden, wobei dieselben weder Hemmung noch Inselbildung bewirken. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 56—58. 28/3. [25/2.] Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

S. Condelli, *Die Enantiomorphie der Materie. Die Pasteurische Theorie und das Leben*. *l-Äpfelsäure* wird in 1,2% ig. neutraler Lsg. von *Bacillus der Hühnercholera* leicht zerstört. Die Racemform dagegen wird unter denselben Bedingungen erst nach etwa 2 Monaten angegriffen, dann werden aber beide opt. Antipoden assimiliert. — *rac-Weinsäure* wird von *Saccharomyces Pasteurianus II* (HANSEN) bei gewöhnlicher Temp. nicht verändert, während die gleichzeitig zugesetzte *Glucose* vollständig vergoren ist. Die Bedeutung der Weinsäure besteht lediglich darin, die Gärfl. sauer zu halten. *Bac. Fitzianus*, *Rhycopus nigricans* und *Penicillium glaucum* zerstören dagegen hauptsächlich die rechtsdrehende Form, jedoch ist beim letzten das Wahlvermögen beträchtlich weniger ausgeprägt. — *rac-Glycerinsäure* wurde von sämtlichen untersuchten Mikroorganismen asymmetrisch abgebaut und zwar hinterließ die d-Glycerinsäure. Bei *Bac. Fitzianus* verlief die Spaltung bei gewöhnlicher Temp. sogar quantitativ, während bei *B. coli commune*, *B. Acidi*

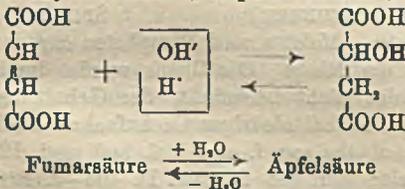
lactici Hueppe, *B. pyocyaneus* β , *Aspergillus niger* und *macrosporus* mehr oder weniger stark linksdrehende Gemische zurückblieben. — Von den beiden enantiomorphen *Asparaginen* wird von *Penicillium glaucum* vorwiegend das süß schmeckende rechtsdrehende angegriffen. — Gerade umgekehrt verhalten sich die geprüften Mikroorganismen gegenüber der *rac-Asparaginsäure*. Sowohl *Penicillium glaucum* als der *Bac. der Hühnercholera* zerstörten vorwiegend die l-Säure. Vf. nimmt an, daß für diesen Unterschied die Acidität der beiden Verbb. verantwortlich ist. — Die *Mandelsäure* fällt etwas aus dem Rahmen der untersuchten Substanzen heraus, da sie körperfremd ist und antiseptisch wirkt. Trotzdem gelingt es auch in diesem Falle nach genügend langer Anpassungszeit nachzuweisen, daß vornehmlich die linksdrehende Form von *Aspergillus niger* und gewissen Schizomyceten angegriffen wird. — Gegenüber *Tyrosin* verhalten sich die Pilze u. die Bakterien verschieden, die ersteren sind selektiv, die anderen lassen die Aminosäure unverändert. Aber auch innerhalb der 1. Gattung bestehen tiefgreifende Unterschiede: *Aspergillus niger* zerstört vorwiegend die l-Säure, während *Penicillium glaucum* eine größere Vorliebe für ihren Antipoden hat. — *Leucin* wird von *Penicillium glaucum* gleichfalls asymmetrisch abgebaut u. zwar unter Bevorzugung der l-Form. — Alle Vers. wurden bei Zimmertemp. ausgeführt. Für jeden einzelnen Fall mußten die Nährgg. den verschiedenen Mikroben angepaßt werden. Bzgl. ihrer Zus. muß auf das Original verwiesen werden. — Auf Grund dieser Ergebnisse verwirft Vf. die Theorie von PASTEUR über die Asymmetrie der Lebensfunktionen. Er ist vielmehr der Ansicht, daß der Organismus stets beide Antipoden in gleichem Verhältnis synthetisiert und nur beim Abbau Unterschiede der Konfiguration berücksichtigt. Man kann daher auch nicht die eine, als Naturprod. verbreitete Form als die natürliche, ihren Antipoden als künstliche bezeichnen, zumal sich die Mikroorganismen ihnen gegenüber gar nicht einheitlich verhalten u. außerdem der Antipode oftmals auch in der Natur gefunden worden ist, wenngleich in untergeordneter Menge. Beispiel: *Asparagin*. Welchen der beiden opt.-akt. Antipoden eine Mikrobe assimiliert und welchen nicht, hängt davon ab, an welche Form sie gewöhnt ist, und kann je nach den Bedingungen variieren. Die parasitär lebenden zerstören in der Regel diejenige, die der Wirt nicht assimilieren kann. (Gazz. chim. ital. 51. II. 309—24. Nov. [Juli] 1921. Pisa, Univ.)

OHLE.

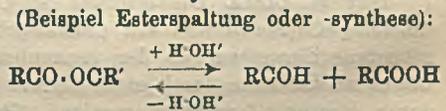
4. Tierphysiologie.

F. Battelli und L. Stern, *Der Wirkungsmechanismus der oxydierenden und der reduzierenden Fermente.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1544; C. 1921. I. 332.) Vf. weisen u. a. darauf hin, daß in quantitativer Beziehung wesentliche Differenzen zwischen der O_2 -Zehrung und der Entfärbung verküpernder Farbstoffe bestehen, die in der Reversibilität der Farbstoffreduktion begründet sind. Die Fermente teilen sie, je nach dem Verh. der W.-Ionen zum Substrat, in 3 Gruppen ein:

1. Hydratasen (Beispiel Fumarase):



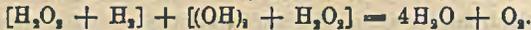
2. Hydrolasen



3. Oxydoreduktasen:



Auch die Katalase ist nach Verff. (ähnlich WIELAND) eine Oxydoreduktase:



(Arch. internat. de physiol. 18. 403—18. 1921. Genf, Physiol. Inst. der Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 431—32. Ref. LIPSCITZ.) SPIEGEL.

A. W. van der Haar, *Oxydasen*. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von D. H. WESTER (vgl. Chem. Weekblad 18. 760; C. 1922. I. 650) weist Vf. darauf hin, daß anerkannte Oxydasepflanzen, wie auch WESTER angab, mit sehr frischer Lsg. von *Guajakharz* in A. keine *Blaufärbung* geben, daß es Vf. aber in vielen Fällen gelungen sei, diese *Störung auf reduzierende Saccharide* zurückzuführen. (Chem. Weekblad 19. 33—34. 28/2. [9/2] Utrecht.) GROSZFELD.

A. Bickel und K. Miyadera, *Über den diätetischen Wert eines neuen Milch-Fleischpräparates. Carnolaktin* (Chemische Fabrik FRIES & CO., Probsteierhagen, Holstein) wird aus Molke und Fleischbrühe hergestellt, wobei die Proteine teilweise weiter hydrolysiert werden. Am PAWLOWschen Magenblindsack wurde die sekretionssteigernde Wrkg. des Präparates nachgewiesen, sowohl bei oraler als subcutaner Zufuhr, in letzterem Fall nach vollständiger Hydrolyse. Die Resorbierbarkeit wurde im Mischfutter nach der Ersatzmethode gegen Fleisch geprüft und für gut befunden. (Ztschr. f. physik. u. diätet. Therap. 25. 341—46. 1921. Berlin, Patbol. Inst. der Univ.) THOMAS.**

Engène Wollman, *Die neuen Eroberungen auf dem Gebiete der Ernährung: Vitamine und Avitaminosen*. Zusammenfassendes Übersichtsreferat, keine neuen Tatsachen. (Rev. d'Hyg. 44. 232—54. März. Paris, Inst. PASTEUR.) ARON.

George R. Cowgill, *Untersuchungen über die Physiologie der Vitamine: Ist wasserlösliches Vitamin identisch mit Sekretin?* Von an Vitamin B reichen Extrakten vermochte nur Tomatensaft die Leber- und Pankreassekretion zu fördern. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 148—49. 1921. New Haven, Yale Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 384—85. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

George R. Cowgill, *Untersuchungen über die Physiologie der Vitamine. II. Erregt Vitamin B Drüsen in einer dem Alkaloid Pilocarpin ähnlichen Weise?* (I. vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 148; vorst. Ref.) Im Gegensatz zu UHLMANN (Ztschr. f. Biologie 68. 457; C. 1918. II. 913) gelangt Vf. durch Verss. mit vitaminreichen Extrakten aus Reiskleie, Weizenkeimlingen, Bohnen und Hefe sowie mit neutralisiertem Tomatensaft zur Verneinung der aufgeworfenen Frage. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 290. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 487—88. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Maurice Arthus, *Studien über die Verdauung der Milch*. Vf. behandelt die Bedeutung des Auftretens von freier Buttersäure, das er im Mageninhalt von Hunden nach Genuß von Kuh- und Ziegenmilch wie auch bei Einw. von Speichel auf Milch nachgewiesen hatte. Eine Pankreassekretion wird dadurch nicht ausgelöst, wohl aber Produktion von Darmsaft, der das Casein der Milch in kurzer Zeit abzubauen vermag (Erepsin). Nach Genuß von Hundemilch entsteht offenbar keine freie Buttersäure. (Arch. internat. de physiol. 18. 133—46. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 382—83. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

Guy W. Clark, *Die Wirkung von Citraten, Malaten und Phosphaten auf das Calciumgleichgewicht und den Calciumgehalt des Blutes*. Die Bilanz wurde durch subcutane Einspritzungen der genannten Salze nicht beeinflußt, der Gehalt des Blutes an Ca kann durch große Citratdosen und bei niedriger Ca-Aufnahme auch durch Phosphat erniedrigt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 165—66. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 11. 403—4. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

K. Spiro, *Zur lyotropen Reihe und zur β -Oxydation*. 1. Verss., eine HCO_3^- -freie Nährslg. für das Froschherz zu finden, blieben erfolglos, woraus Vf. auf die

Unersetzbarkeit der HCO_3 -Ionen schließt. — Das SO_4 -Ion wirkt wie das PO_4 -Ion anregend auf die Hefegärung. — Die Wrkg. der Kationen ist abhängig von den gleichzeitig vorhandenen Anionen: gleiche Mengen von K-Ionen als Rhodanid gegeben sind giftiger als das Chlorid und dieses wiederum giftiger als das Acetat. Daher kann die KCl-Vergiftung durch CaCl_2 leicht aufgehoben werden, während die Besserung der KCNS-Vergiftung sehr viel schwerer oder gar nicht erreicht wird. Nach vorausgegangener CaCl_2 -Dosis wirkt K-Acetat viel schwächer antagonistisch als die entsprechende Menge K-Rhodanid. Ähnliche Ergebnisse liefert ein Vergleich von CaCl_2 , Ca-Acetat und CaSO_4 . Diese Wrkg. ist an den Ionenzustand gebunden, denn der Äthylester der Rhodanwasserstoffsäure, der beim Kaltblüter fast gar nicht aufgespalten wird, ist am Froschherz fast unwirksam, und wirkt auch am ganzen Tier nicht in Dosen, deren äquivalente NaCNS-Mengen Krämpfe erzeugen.

2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ist am nach STRAUB isolierten Froschherzen anfangs erheblich giftiger als CH_3OH ; dagegen läßt sich der A. viel leichter wieder auswaschen als CH_3OH . Diese Löslichkeitsunterschiede werden auf physikalisch-chemische Ursachen zurückgeführt. — 3. Betreffend der β -Oxydation sei auf eine frühere Arbeit (Helv. chim. Acta 4, 459; C. 1921. III, 608) verwiesen. (Biochem. Ztschr. 127. 299—311. 28/2. 1922. [9/12. 1921.] Basel, Univ.) OHLÉ.

Bonnefon, *Die analgetische Wirkung des Adrenalins bei bestimmten Formen von Ophthalmicusneuralgie*. Nach Infektionskrankheiten treten krisenartige Schmerz-anfälle des Ramus ophthalmicus auf. Sie können durch einige Tropfen Suprarenin 1:1000 (in den Bindehautsack geträufelt) verhindert werden. Bei längerem Gebrauch können die Schmerzen ganz verschwinden. Sind sie einmal in voller Stärke vorhanden, so verschwinden sie nicht, dauern nur kürzere Zeit an. — Vf. nimmt an, daß diese bei Syphilitikern besonders häufigen Neuralgien durch eine plötzliche Entladung von Giften zustande kommen. Die lokale Blutabspernung durch Suprarenin hindert die Abwanderung der lokal entstehenden Stoffe. (C. r. soc. de biologie 86. 374—76. 18/2. [7/2.*] Bordeaux.) MÜLLEE.

Ad. Oswald, *Die physiologische Wirkung der Metallammoniake und verwandter Verbindungen*. Die Verss. wurden gemeinsam mit LEHRFELD an Fröschen, weißen Mäusen und weißen Ratten ausgeführt. Geprüft wurden: Hexamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, Hexamminkobaltinitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, Aquopentamminkobaltchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, Hydroxopentamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$, Chloropentamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$, Diaquotetramminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, Carbonatotetramminkobaltinitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Hydroxo-aquotetramminkobaltbromid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$, Dinitrotetramminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, Trinitrotetramminkobalt, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, Hexamminnickelbromid, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, Hexahydroxododekammminchromchlorid, $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_6$, Oktammindiäthylkobaltchlorid, $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2]\text{Cl}_4$, Natriumferritrioacetat, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Na}_3$, Kaliumferritrioacetat, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, Kaliumrhodumtrioacetat, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, Chromomalatonatrium, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_3]\text{Na}_3$, r-Kobalttriäthylendiamintriiodid, $\{\text{Co}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_3\}\text{I}_3$, d-Chromtriäthylendiamintriiodid, $\{\text{Cr}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_3\}\text{I}_3$, e-Chromtriäthylendiamintriiodid, $\{\text{Cr}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_3\}\text{I}_3$ und die entsprechende l-Verb., l-Diäthylendiaminacetylacetonkobaltijodid, $\{\text{Co}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_2(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CO} \cdot \text{CH}_3)\}_2\text{I}_2$, d-Nitrobromdiäthylkobaltipersulfat, $\{\text{Co}[\text{NO}_2]_2\text{Br}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (soll wohl heißen: S_2O_8 ; d. Ref.), l-Dinitrodiäthylendiaminkobaltibromid, $\{\text{Co}[\text{NO}_2]_2[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\}_2\text{Br}_2$, Triäthylendiaminbromid, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{Br}_2$ und Triphenanthrolinbromid, $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_3]\text{Br}_2$. — Die untersuchten Kobaltammoniake haben alle qualitativ die gleiche Wrkg., die mit der Zahl der NH_2 -Komplexe abnimmt. Sie besteht in einer Erregung der motorischen Zentren, die bei hoher Dosierung in Lähmung übergeht. Diese erstreckt sich auf das Gehirn, das verlängerte Mark und Rückenmark. Die peripheren Nervenstämm

werden weniger affiziert. Für die anderen Metallammoniake gilt das gleiche, NH_4Cl verursacht beim Frosch dasselbe Vergiftungsbild wie diese. Die Wirksamkeit ist augenscheinlich auf die abgespaltene NH_3 zurückzuführen, da die Metallammoniake um so leichter dissoziieren, je mehr NH_3 -Komplexe sie enthalten. Dasselbe ist von den komplexen Oxalaten zu sagen, die das Bild der Oxalsäurevergiftung erzeugen, und zwar das Rh-Salz in schwächerem Maße als die Fe-Salze, die leichter dissoziieren. Das NH_3 -freie *Chromomalonatonatrium* ist unschädlich. Die Komplexsalze mit organischen Basen zeigen die physiologischen Wrkgg. der Basen, auch wenn sie nicht leicht aufspaltbar sind. (Biochem. Ztschr. 127. 156—67. 28/2. 1922. [21/10. 1921. Zürich.)

OHLE.

F. Arloing, Cade und Bocca, *Experimentelle Studie über den Einfluß von Wismutcarbonat und Kaolin auf die Magensaftabsonderung des Hundes*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 47; C. 1922. I. 894.) Kaolin bringt beim Magenstielhund die freie HCl ebenso zum Verschwinden, wie die Bi-Salze es tun. Die Gesamtacidität bleibt nach Kaolin unverändert, nach Bi sinkt sie. Beide Stoffe rufen Steigerung der Schleimabsonderung hervor. (C. r. soc. de biologie 86. 114—16. 21/1. [16/1.*] Lyon.)

MÜLLER.

F. Arloing, Cade und Bocca, *Experimentalstudie über den Einfluß von Pilocarpin auf die Magensaftabsonderung des Hundes*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 114; vorst. Ref.) Beim Magenstielhund erzeugt 0,01 g Pilocarpin subcutan Zunahme der Saftmenge. Chemische Änderungen ließen sich nicht einwandfrei feststellen, da die reichliche Speichelabsonderung störte. (C. r. soc. de biologie 86. 116—17. 21/1. [16/1.*] Lyon.)

MÜLLER.

F. C. Arrillaga, J. Guglielmetti und C. Waldorp, *Vergleich der Wirkung von Chinin und Chinidin auf das experimentelle Vorhofstimmern*. (Vgl. ARRILLAGA und WALDORP, C. r. soc. de biologie 85. 313; C. 1921. III. 1484.) Versucht man beim Hundeherzen in situ durch Faradisation Flimmern zu erzeugen, so beseitigt 1%ig. Lsg. von Chinidinsulfat in Mengen von 0,02 g pro kg diese Möglichkeit; 0,01 g erfordert Verdoppelung der Stromstärke. Sogar nach 0,06 g Chininsulfat kann man dagegen noch Flimmern erzeugen. (C. r. soc. de biologie 86. 407—408. 18/2. 1922. [18/11.* 1921.] Buenos-Aires, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

Jean Minet, R. Legrand und Bultean, *Wirkung des Sparteins auf das gesunde menschliche Herz*. 0,05—0,15 g Spartein bewirken oft keine Änderung, bisweilen Vermehrung oder Verminderung der Herzleistung. 0,15—0,3 g erzeugen Absinken des Blutdrucks und Abnahme der Pulsschwankungen. 0,3—0,5 g wirken in gleicher Art und stärker schädigend. — Therapeutisch ist Spartein unbrauchbar. (C. r. soc. de biologie 86. 184—86. 21/1. [9/1.*] Lille.)

MÜLLER.

Jean Minet, R. Legrand und Bultean, *Wirkung des Sparteins auf das kranke menschliche Herz*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 184; vorst. Ref.) Spartein reguliert weder Arrhythmien, noch bessert es die krankhaft schwache Herzstätigkeit. (C. r. soc. de biologie 86. 186—88. 21/1. [9/1.*] Lille.)

MÜLLER.

Doyon, *Wirkungsweise der in den Organismus injizierten Nucleinsäuren. Immunisierung durch eine erstmalige Injektion*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1120; C. 1922. I. 772.) Die Nucleinsäuren verhindern in vitro und vivo die Blutgerinnung, sie steigern die Sekretion des Antithrombins ähnlich wie das Pepton und andere Substanzen. Man kann durch eine einmalige Injektion der Nucleinsäuren Hunde gegen die Wrkg. weiterer Injektionen schützen, derart, daß bei der 2. und 3. Injektion die Inkoagulabilität des Blutes ausbleibt (nicht regelmäßig). Weiter wirkt die Nucleinsäure narkotisierend und blutdruckherabsetzend. Aus Blutplasma, das durch Nucleinsäuren inkoagulabel geworden ist, kann man ein wirksames antikoagulierendes Nucleoprotein isolieren (Antithrombin). Die Darstellung

des Nucleoproteids erfolgt nach der gewöhnlichen Methode, speziell für das aus den Lymphdrüsen des Hundes nach der Methode von NEUMANN. Die Nucleinsäure aus der Kalbsthymus ist weniger wirksam, wird jedoch verstärkt, wenn man vorher das Organ faulen oder unter Chlf. autolysieren läßt. (Arch. internat. de physiol. 18. 307—12. 1921. Lyon, Univ., Lab. de Physiol; Ber. ges. Physiol. 11. 436. Ref. FRIEDBERGER.) SPIEGEL.

M. Perrin und A. Remy, *Wirkungen von Extrakten von Brennesselsaft auf die Entwicklung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 527; C. 1922. I. 150.) 3%,ig. wss. Extrakt von Brennessel wirkt bei 0,01 g auf 40 g Tier innerhalb 6—9 Wochen tödlich. Schwangere Tiere sind widerstandsfähiger, stillende empfindlicher als sonst. Die Jungen gedeihen schlechter. Der schädigende Stoff scheint in die Milch überzugehen. (C. r. soc. de biologie 86. 398—99. 18/2. [14/2.*] Nancy.) MÜLLER.

H. Hermann und A. Remy, *Cardiovasculäre Wirkung des wässrigen Extrakts vom Saft der Brennessel.* (Vgl. PERRIN und RÉMY, C. r. soc. de biologie 86. 398; vorst. Ref.) Intravenös Hunden injiziert, bewirkt 1 cem = 0,01 g des Extraktes schnellen Anstieg des Blutdruckes, kurzen Fall mit Arrhythmie, dann Besserung der Herzleistung mit Zunahme der Frequenz. Die ganze Wrkg. ist nach wenigen Minuten vorüber. (C. r. soc. de biologie 86. 399—400. 18/2. [14/2.*] Nancy.) MÜ.

Paul Saxl und Robert Heilig, *Über die Novasuroidiurese.* (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 33. 943; C. 1921. I. 188.) Nach Novasurol wird größere Harnmenge mit höherem Cl-Gehalt ausgeschieden bei gleichzeitiger Hypochlorämie und erhöhtem Cl-Gehalt der Transsudate. Vff. schließen daraus, daß der Hauptangriffspunkt des Mittels im Gewebe liegt, aus dem NaCl mobilisiert wird. Aus den Transsudaten schwinden Eiweiß und W. gleichzeitig. Im Blut findet sich bald Hydrämie, bald Anhydrämie. Zuckerverschiebungen unter dem Einfluß des Novasurols waren nicht festzustellen. Gleichzeitige Injektion von 1 mg Atropin bewirkt Hemmung der NaCl- und W.-Ausfuhr bei gleichzeitigem Anstieg im Blut (also renaler Angriffspunkt des Atropins). Ebenso wird die Ausscheidung beider Stoffe durch Zugabe von 15 g NaCl in 50 cem W. vermindert, während beide im Blute angereichert sind. Als Erklärung nehmen Vff. eine Erhöhung des Quellungsdrucks der Gewebeskolloide an. (Wien. Arch. f. inn. Med. 3. 141—52. 1921. Wien, I. med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 11. 445—46. Ref. BENNER.) SPIEGEL.

Keiichi Tokuda, *Refraktrometrische Untersuchungen mit den Seren syphilitischer, unter Salvarsan- und Neosalvarsanbehandlung stehender Patienten.* (Vgl. SCHAMBERG, TOKUDA u. KOLMER, Arch. of Dermatol. and Syphilol. 3. 263; C. 1921. III. 367.) Beim Syphilitiker, namentlich im Sekundärstadium, steigt der Refraktionsindex des Serums und der Globuline deutlich an. Bei langdauernder Behandlung mit Salvarsan und namentlich Neosalvarsan nimmt der Index deutlich ab, nach ersterem ist die Abnahme des relativen Globulingehalts stärker. Die Änderung steht in Beziehung zur Abnahme der WASSERMANN'schen Rk. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 151—53. 1921. Philadelphia [Pa.], Dermatol. res. lab.; Wistar Inst.; Ber. ges. Physiol. 11. 442. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Lucien Beco, *Über die physiologische Wirkung einiger Digitaliskörper.* Die Pulsverlangsamung durch Digitalis ist lediglich auf eine Reizung des Vaguskerens zurückzuführen. Die Vergrößerung des Pulsvolumens ist bedingt durch Verlangsamung der Herzaktion und Tonussteigerung des Myokards. Die Blutdrucksteigerung ist hervorgerufen durch die Zunahme der Herzkontraktionen und durch Verengung der Gefäße. Eine Zunahme der Diurese, die man auf eine Erweiterung der Nierengefäße zurückgeführt hat, konnte in Tierverss. nicht beobachtet werden. Es tritt eine Verengung der Nierengefäße ein, und die Diurese nimmt ab. (Arch. internat. de physiol. 18. 53—66. 1921.) JOACHIMOGLU.**

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Leo Pollak, *Über den Einfluß von Aminosäuren und Fettsäuren auf die Blutzuckerregulation.* Gewisse Aminosäuren, *Glykokoll, Alanin* und *Asparaginsäure* rufen beim n. Kaninchen in Mengen von 1 g subcutan injiziert eine deutliche Hyperglykämie hervor. Leucin ist unwirksam, dagegen hat eine 5%ig. *Wittepeptonlg.* einen positiven Effekt. Gesätt. Fettsäuren mit einer ungeraden Anzahl von C-Atomen wirken gleichfalls blutzuckersteigernd, doch ist die Erhöhung des Blutzuckerspiegels nur bei der *Propionsäure* beträchtlich. -Bei *Isobuttersäure* und *n-Valeriansäure* tritt sie erst deutlich in Erscheinung, wenn durch gleichzeitige Injektion von 1 g Glucose ein glykogenolytischer Reiz ausgeübt wird. *Eisigsäure, n-Buttersäure, Isovaleriansäure* und *n-Capronsäure* sind wirkungslos. Das Verh. der Fettsäuren ist also das entgegengesetzte wie bei der Acetonkörperb. in der überlebenden Leber. Die durch die angeführten Substanzen erzeugte Hyperglykämie ist in ihrer Stärke vom Glykogenbestand der Tiere abhängig und läßt sich durch vorhergehende oder gleichzeitige Injektion eines *Ergotoxinpräparates* komplett aufheben. Sie ist nicht die Folge einer Umwandlung der betreffenden Substanzen in Glucose, sondern beruht offenbar ähnlich wie die Adrenalinhyperglykämie auf gesteigerter Glykogenolyse infolge Erregung sympathischer Nerven. Ob die Sympathicusreizung peripheren oder zentralen Angriffspunkt hat, bleibt noch unentschieden. — *Acetessigsäure, β -Oxybuttersäure* und *Milchsäure* (als Li-Salz) hatten keinen Einfluß auf den Blutzuckerspiegel. — Diese Ergebnisse erklären die Verschlechterung der Kohlenhydratassimilation durch reichliche Eiweißzufuhr bei schwerem Diabetes mellitus und die Schwierigkeit, durch Verfütterung von Eiweiß oder Eiweißspaltprodd. einen einwandfreien Glykogenansatz zu erzielen. — Es spricht manches dafür, daß die Aminosäuren und wohl auch die Fettsäuren nicht als solche die erwähnte Reizwrkg. ausüben, sondern Umwandlungsprodd. derselben, vielleicht Ketonsäuren die wirksamen Stoffe sind. (Biochem. Ztschr. 127. 120—36. 28/2. 1922. [11/10. 1921.] Wien, Univ.)

OHLE.

Wilhelm Löffler, *Das Verhalten des Blutzuckers in verschiedenen Altersstufen nach Einnahme von Glucose per os.* Der Blutzuckerspiegel erfährt nach Einnahme von 20 g Glucose in nüchternem Zustand eine Erhöhung um 43—48%, gleichgültig welchen Alters die Versuchsperson war. Da jedoch die Nüchternwerte mit zunehmendem Alter höher liegen (bei Versuchspersonen von 20—34 Jahren 0,096%, von 58—70 Jahren 0,106%, und von 71—90 Jahren 0,110%), ist der absolute Wert der Glykämie bei älteren Menschen größer als bei jüngeren; dieses Verhältnis verschiebt sich noch weiter, wenn man die Dauer der Glykämie berücksichtigt, die bei den jüngeren Individuen viel schneller abklingt als bei den älteren. Der Anstieg des Blutzuckerspiegels ist schon 10 Minuten nach der Darreichung der Glucose deutlich wahrnehmbar und fällt steiler aus, wenn der Zucker mittels der Duodenaleonde eingeführt wird. Die nach 40-stdg. Kohlenhydratkarenz durch 20 g Glucose bewirkte Erhöhung des Blutzuckerspiegels ist erheblich größer als die n. Also auch beim Menschen ist die Assimilationsfähigkeit für Glucose nach längerer kohlenhydratfreier Diät herabgesetzt. — Die physiologische Glycosurie dürfte daher bei alten Leuten erheblicher ausfallen als bei jungen, vorausgesetzt, daß die Nierendurchlässigkeit unverändert bleibt. — Die beste Darst. der Bedeutung der Glykämie ermöglichen die Integrale der Blutzuckerkurven (Inhalt der von der hyperglykämischen Kurve und der n. Kurve umschriebenen Fläche). Für die 3 untersuchten Altersklassen verhalten sich diese Integrale wie 1 : 1,7 : 1,8. — Die Integrale der am gleichen Individuum erhaltenen Blutzuckerkurven nach Eingabe von 20, 40 u. 100 g Glucose verhalten sich wie 2 : 3 : 8, sind also den eingeführten Zuckermengen nicht direkt proportional. — Bei Schwangeren blieb der Anstieg des

Blutzuckerspiegels nach Einnahme von 20 g Glucose beträchtlich hinter der Norm zurück, was auf eine erhöhte Durchlässigkeit der Nieren bei Graviden schließen läßt. (Biochem. Ztschr. 127. 316—21. 28/2. 1922. [15/12. 1921.]) OHLE.

Oscar M. Schloss, *Eine für Meerschweinchen toxische Substanz im Blute von Kindern mit „intestinaler Intoxikation“*. Bei gewissen Formen der intestinalen Intoxikation bei Kindern kann man mit deren Blut Meerschweinchen krank machen oder sogar töten. Die Natur der giftigen Substanz und ihre Beziehung zur Krankheit sind noch ungeklärt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 101—2. 1921. New York City, CORNELL-Univ.) VON GUTFELD.**

A. Chauffard, P. Brodin und A. Grigaut, *Harnsäuregehalt der Blutkörperchen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 672; C. 1920. III. 216.) Bei Gichtkranken ist ebenso wie im Blutserum auch in den Blutkörperchen der Harnsäuregehalt etwa doppelt so groß als in der Norm (0,36 g im Mittel gegen n. etwa 0,20 g). Die Erhöhung des Harnsäuregehalts der Blutkörperchen geht beim Gichtkranken der im Serum annähernd parallel. Beim Gesunden ist dagegen die Beziehung des Harnsäuregehalts der Blutkörperchen zu dem des Serums nicht so konstant, und es ist deshalb empfehlenswert, vor allem den Harnsäurespiegel im Serum als Maßstab für die Beurteilung Gichtkranker zu verwenden. Der hohe Harnsäuregehalt der Blutkörperchen beim Gichtkranken ist ein Ausdruck für die Durchtränkung der Zellen des Körpers mit Harnsäure. (C. r. soc. de biologie 86. 31—32. 7/1.*) ARON.

L. Panisset und G. Havet, *Das Verhältnis der eosinophilen Zellen im Blute der Rinder*. Die Zahl der eosinophilen Zellen im Blute erwachsener (bretonischer) Kühe schwankt zwischen 5,4% und 18,6%. Dieser hohe Prozentgehalt — nach Angaben anderer Autoren soll er nur 1 bis 2% betragen — hat aber nichts mit parasitärer Erkrankung der Tiere zu tun, da diese völlig gesund waren. Beim Kalbe schwankt der Gehalt an eosinophilen Zellen zwischen 0,8—6,5%. (C. r. soc. de biologie 86. 260—61. Olfort, Tierarzneischule.) RAWITZ.

Alexander Ellinger und S. M. Neuschloß, *Vergleichende Untersuchungen über Viscosität und Ultrafiltrationsgeschwindigkeit von Serum*. Mit zunehmender Verd. von inaktiviertem Pferdeserum durch carbonatfreie Ringerlsg. fällt die Viscosität und steigt die Ultrafiltrationsgeschwindigkeit, jede nach besonderem Typus. — Die gleichen Beziehungen zwischen Viscosität und Ultrafiltrationsgeschwindigkeit zeigen sich bei der Änderung der $[H^+]$ des Serums. Bei der Einw. von Neutralsalzen ergaben die untersuchten Anionen wiederum die gleichen Beziehungen. Die Reihenfolge, in der die Anionen quellungsfördernd wirken, nach der Zunahme der Viscosität aufgestellt, erweist sich in den angewandten Konz. als eine Umkehrung der HOFMEISTERSCHEN Reihe. Bei den untersuchten Kationen wird eine Unstimmigkeit in den Beziehungen unter dem Einfluß von Mg und Ca beobachtet, die auf Veränderungen in der Durchlässigkeit der Filtermembran zurückgeführt wird. — *Kaffein* wirkt in verschiedenen Konz. (Untersuchungsgrenzen 1:128 — 1:1000) in entgegengesetztem Sinne auf die Viscosität des Serums, dem es zugesetzt ist. Die Maxima und Minima der Kurven, die die Viscosität als Funktion der Kaffeinkonz. darstellen, verschieben sich in den Ordinaten- und Abszissenwerten je nach der $[H^+]$ des untersuchten Serums. Mit der Verminderung der Viscosität geht in der Regel eine Erhöhung der Ultrafiltrationsgeschwindigkeit einher. Ausnahmen werden mit Adsorption von Kaffein am Filter erklärt, die zu Änderungen der Konz. in der durch das Filter tretenden Schicht, vielleicht auch zu Veränderungen der Filterdurchlässigkeit führen. (Biochem. Ztschr. 127. 241—54. 28/2. 1922. [9/11. 1921.] Frankfurt a. M., Univ.) OHLE.

Heinrich Reichel, *Zur Wasser- und Ionenverteilung im Organismus*. Um die wiederholt beobachtete Erscheinung, daß eine durch einen Indicatorzusatz neutral erscheinende Säureweißlg. auf Zusatz von Neutralsalzen gegen den sauren

Farbenton umfärbt, aufzuklären, wurde der Vers. nicht mit einem Sol ausgeführt, sondern mit feingebacktem, durch Hitze koagulierten *Pferdeserum*. Die suspendierten Teilchen adsorbieren den Indicator (Methylorange) mit gelber Farbe, während die rote Farbe der wss. Lsg. verblaßt, so daß die Gesamtl. orangefarben erscheint. Bei Salzzusatz gewinnt die wss. Lsg. wieder an Intensität, — der Farbton bleibt immer der gleiche — während die suspendierten Teilchen Farbstoff verlieren. Die Acidität der salzfreien wss. Phase ist daher stets etwas größer als die der salzhaltigen. Die Umfärbung von fl. Serum durch Salzzusatz ist daher nicht auf eine Säuerung zurückzuführen. Diese wird nur durch die Zweiphasigkeit des Systems vorgetäuscht. Warum der Indicator von dem Serumeiweiß mit gelber Farbe aufgenommen wird, bleibt noch unaufgeklärt. (Biochem. Ztschr. 127. 322—26. 28/2. 1922. [24/12. 1921.] Wien, Univ.) OHLE.

Enrique E. Ecker, *Quantitative Beziehungen zwischen Amboceptor und dem Serum von komplementlosen Meerschweinchen*. Bei einer Meerschweinchenrasse, deren Serum keine Komplementwrkg. ausübt (nach COCA infolge Fehlens der „dritten Komponente“), konnte diese durch erhebliche Steigerung der Amboceptor-menge ausgelöst werden. Großer Amboceptorüberschuß kann auch inaktiviertes Serum von n. Meerschweinchen zur Hämolyse agglutinierter Blutzellen befähigen. Offenbar macht er sie besonders empfindlich. (Journ. of infect. dis. 29. 611—14. 1921. Cleveland, Western Res. Univ., School of med.; Ber. ges. Physiol. 11. 40. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

K. Landsteiner, *Untersuchungen über Anaphylaxie durch Azoproteine*. Ergebnisse von Verss. werden mitgeteilt, woraus hervorgeht, daß Meerschweinchen, die mit einem Azoprotein aus Pferdeserum + Arsanilsäure vorbehandelt sind, nach Wiedereinspritzung mit einem andern Protein, das dieselbe einfache chemische Gruppe enthält, nämlich Hühnerserum + Arsanilsäure, anaphylaktische Erscheinungen zeigen, nicht aber nach Reinjektion mit einer Bindung von Arsanilsäure an einen Stoff (Tyrosin) von einfacher Zus. Es scheint aber, daß diese letztere Bindung, Tyrosin-Arsanilsäure, die Meerschweinchen zu desensibilisieren vermag. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 54—55. 28/3. [25/2.] Den Haag, Lab. R. K. ZICKENHUIS.) GROSZFELD.

Cl. Gautier, *Glucosurie durch zeitweise Unterbrechung der Lungenatmung beim Frosch*. Wenn man beim Frosch die Lunge auspreßt und die Atemwege verschließt, tritt im Harn Zucker auf. (C. r. soc. de biologie 86. 123—24. 21/1. [16/1.*] Lyon.) MÜLLER.

Cl. Gautier, *Glucosurie beim Frosch durch Entfernung der Lungen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 123; vorst. Ref.) Nach Entfernung der Lungen, ohne die großen Gefäße zu unterbinden oder zu zerreißen, tritt schnell starke, aber nur kurzdauernde Zuckerausscheidung beim Frosch auf. Die Hautatmung ist nicht ausreichend, um die asphyktische Glucosurie zu verhindern. Die Frösche müssen eine glykogenreiche Leber haben. (Herbst.) O. LANGENDORFFs Angaben sind unrichtig. (C. r. soc. de biologie 86. 429—31. 25/2. [20/2.*] Lyon.) MÜLLER.

M. Athias, *Über die innere Sekretion des Ovariums*. Vf. gelangt zu der Arbeitshypothese, daß man nicht eine bestimmte Zellart als Bildnerin der Ovarialinkrete herausgreifen darf, sondern daß die innere Sekretion ihre Ursachen in dem Zusammenwirken von interstitiellem Gewebe, Follikeln und Corpus luteum hat. (Arch. internat. de physiol. 18. 296—306. 1921. Lissabon, Physiol. Inst. der Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 414. Ref. WEIL.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Hornschee, *Die Wirkung der Reisdüngung als Kohlensäuredüngung*. Wie durch die Verwesung des Düngers im Ackerboden die Bodenluft mit CO₂ angereichert

wird, bildet auch die Bedeckung des Waldbodens mit Reisig eine Quelle vermehrter CO_2 -Zufuhr. In Übereinstimmung mit BORNEMANN glaubt Vf., daß durch die Vermehrung des CO_2 -Gehaltes der Waldluft die Vegetation des Waldes günstig beeinflußt wird, und bestreitet die Richtigkeit des EBERMAYERSCHEN Schlusses, daß die Holzproduktion in keiner Weise vom CO_2 -Reichtum der Waldluft beeinflußt wird. (Forstl. Wochenschr. Silva 1921. 249; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 44. Ref. BUSSE.) BERJU.

Th. Meinecke, *Ertragsteigerung durch Kohlensäurezufuhr*. Vf. bestätigt wie HORNSCHÉE (vgl. vorst. Ref.) die Richtigkeit der Ansichten von BORNEMANN und anderer Forscher über die günstige Wrkg. vermehrter CO_2 -Zufuhr auf die Pflanzenproduktion und zeigt an Hand einiger Beobachtungen, daß das Wachstum der Bäume dort, wo eine vermehrte CO_2 -B. stattfindet, sichtlich gefördert wird. In vielen Fällen ist weniger ein Mangel an P_2O_5 und anderen Pflanzennährstoffen die Ursache davon, daß eine freudige Waldvegetation nicht aufkommen kann, als der CO_2 -Mangel der die Waldbäume umgebenden Luft. Vf. veranschaulicht durch das folgende Beispiel die überwiegende Bedeutung der CO_2 für das Pflanzenwachstum: 1 kg Cellulose (Trockensubstanz) enthält 0,6 kg chemisch gebundenes W. u. 0,4 kg C. Zur Erzeugung dieser 400 g C sind 1500 g CO_2 und zu deren Beschaffung 4000000 l Luft erforderlich. (Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen 53. 45. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 45. Ref. BUSSE.) BERJU.

Tacke, *Ergebnisse verschiedener Untersuchungen und Versuche der Moorversuchstation in Bremen*. NH_4HCO_3 erwies sich auf Hochmoor- und Sandböden bei einem vergleichenden Gefäßvers. dem NaNO_3 als gleichwertig. In Übereinstimmung mit schon früher von ihm bei Verss. über den Einfluß der Kalirobtsalze auf die Bodenfeuchtigkeit gewonnenen Ergebnissen stellt Vf. endgültig fest, daß die geringgradigen Kalisalze infolge der mit ihnen gegebenen Salzmengen die Wasserversorgung der Kulturpflanzen bei Trockenheit nicht erleichtern, sondern erschweren. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moork. 49. 227. 243. 337. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 40. Ref. DENSCH.) BERJU.

O. Lemmermann, *Das Gesetz vom abnehmbaren Bodenertrag und seine Bedeutung für die Düngung*. Vf. weist auf eine Reihe von Nebenumständen hin, welche obiges Gesetz in der Praxis häufig nicht deutlich in Erscheinung treten läßt, wie z. B. die Bindung des P_2O_5 in stark eisenschüssigen Böden und des K durch Zeolithe in sehr K-armen Böden, welche bewirkt, daß erst die späteren Düngergaben zur vollen Auswirkung gelangen. Auch die Nachwrkg. starker Düngergaben muß berücksichtigt werden. An der Hand einiger der Praxis nachgebildeten Düngungsverss. wird die wirtschaftliche Bedeutung des Gesetzes vom abnehmbaren Bodenertrag demonstriert. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 9–16. Berlin.) BERJU.

Schurig, *Düngungsversuche in der Praxis*. Mitteilungen über Düngungsverss. zur Feststellung der Grenzen, bis zu denen die Anwendung größerer Düngergaben noch rentabel bleibt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 17–22. MERKEL.) BERJU.

Tacke, *Bericht über die Tätigkeit der Moor-Versuchstation in Bremen im Jahre 1920*. Bericht über die Ergebnisse von Gefäß- und Felddüngungsverss. zur Ermittlung der Wrkg. verschiedener künstlicher Düngemittel mit besonderer Berücksichtigung der Phosphatdünger. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moork. 49. 189. 201. 215. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 38. Ref. DENSCH.) BERJU.

Werth, *Düngungsversuche bei Gemüse auf Moor*. Verss. über die Nachwrkg. starker Kaligaben (6 kg K_2O je ar) ergaben ein sehr gutes Resultat. Die Ernterträge überstiegen sogar in vielen Fällen die in jedem Jahr mit der halben Düngung

beschickten Parzellen; Kaliverluste im Hochmoore sind demnach nicht so zu befürchten, als früher angenommen worden war. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moork. 1921. 185; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 48. Ref. HUNNIUS.) BERJU.

Hj. v. Feilitzen, *Ergebnisse der vom schwedischen Moorkulturrein in Jongköpung und Flahult im Jahre 1919 und 1920 ausgeführten Düngerversuche*. Mitteilungen über Düngungsverss. auf N-armen Moorböden und auf Hochmoorwiesen mit Chilisalpeter, Jauche, Stallmist, Kali und Phosphorsäure. (Svenska Mosskulturföreningens Tidskrift 1921. 93. H. WITE, 280; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 37. Ref. HUNNIUS.) BERJU.

Hj. v. Feilitzen, *Ergebnisse neunjähriger Düngungsversuche auf Tovestorp, dem Versuchsgut des „Svenska Mosskulturföreningen“*. Düngungsverss. zur Ermittlung der direkten Düngewrkg. und der Nachwrkg. der einzelnen Düngemittel. Die Nachwrkg. erschien am deutlichsten bei der P_2O_5 , wobei von den zum Vers. herangezogenen Phosphorsäuremitteln Thomasmehl, Superphosphat und aufgeschlossenes Knochenmehl, das erstere sowohl in bezug auf direkte, als auch auf die Nachwrkg. den größten Einfluß hatte. (Svenska Mosskulturföreningens Tidskrift 1921. 4; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 36. Ref. HUNNIUS.) BERJU.

M. Hofmann, *Düngungsversuche mit neuzeitlichen Stickstoffsalzen im Erntejahr 1920*. Mitteilung über praktische Felddüngungsverss. in Nord-, Mittel- und Westdeutschland mit den verschiedenen Formen der neueren künstlichen N Düngemittel. Trotz ungünstiger Verhältnisse, später N-Gabe und Trockenheit während der Streumonate, war die Wrkg. der N-Düngung mit wenigen Ausnahmen eine recht gute. Bei Hackfrüchten wurde die Ernte sogar trotz gleichzeitiger Stallmistdüngung ganz wesentlich durch N gesteigert. Die Rückkehr zu einfacheren Verhältnissen bei den N-Düngern — eine Ammoniak- und eine Salpeterform — wird vorläufig noch durch den Sodamangel für die Herst. des künstlichen $NaNO_3$ vereitelt. Solange werden auch die beiden Doppelsalze Ammonsulfatsalpeter und Kaliammonsalpeter ihre Bedntung behalten. (Mitt. d. Dtsch. Landwirtsch.-Ges. 1921. 26; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 42. Ref. ECKE.) BERJU.

Heuser, *Düngungsversuche mit Müll*. Die Nährstoffmengen des Mülls sind nach den vom Vf. mitgeteilten Zahlen nicht unerheblich und teilweise in leichtl. Form vorhanden. Der Müll zeigte in Gaben von 100 Ztr. pro Morgen zu Hanf und Kartoffeln auf Niederungsmoor gute Wrkg. Vf. hielt es nicht für ausgeschlossen, daß neben den Hauptnährstoffen auch noch andere Nährstoffe von geringerer Bedeutung, die aber dem Moorboden fehlen, dabei eine Rolle spielen könnten. (Mitt. d. Ver. zur Förd. d. Moork. 49. 383. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 41. Ref. DENSCH.) BERJU.

A. Jacob, *Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia als Düngemittel für Kartoffeln*. Zur Klärung der Frage der Wirkungsweise der Cl-freien im Vergleich mit den Cl-haltigen K-Düngemitteln hat Vf. im Jahre 1920 20 Kartoffeldüngungsverss. durchgeführt. Die Verss. ergaben in 15 von 20 Fällen Höchstserträge bei Anwendung von Cl-freien K-Salzen. Wenn man auch den Stärkeertrag zum Vergleich heranzieht, stellt sich dieses Ergebnis noch günstiger. (Mitt. d. Ver. zur Förd. d. Moork. 49. 325. 1921. Berlin; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B.] 1. 43. Ref. HUNNIUS.) BERJU.

Engelmann, *Ergebnisse der Kalidüngung auf dem Versuchsfelde des Seminars für Landwirte in Schweidnitz*. Mitteilung über Düngungsverss. mit KCl. (Ernährung d. Pflanze 18. 49–50. 1/4. Schweidnitz.) BERJU.