

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 23.  
(Wiss. Tell.)

7. Juni.

## A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Claude W. L. Bourlet und Widgely R. Newman, *Kritik an der Arbeit von Rivett über graphische Darstellung chemischer Gleichgewichte*. Die von RIVETT (Chem. News 123. 251; C. 1922. I. 231.) eingeführte Modifikation der Darst. von Gleichgewichten wird für überflüssig erklärt. (Chem. News 123. 275. 18/11. 1921.) MARK.

Félix Michaud, *Über die Oberflächenspannung der elektrisierten Flüssigkeiten*. Die bisher als Änderung der Oberflächenspannung angesehenen Effekte bei Elektrisierung von Oberflächen betrachtet Vf. als reine Effekte der elektrostatischen Abstoßung. Er beweist thermodynamisch, daß eine durch Influenz elektrisierte leitende Fl. die gleiche Oberflächenspannung wie im neutralen Zustand besitzt. Er gibt eine Versuchsanordnung an, bei der man die Oberflächenspannung nach der Elektrisierung unter Ausschaltung dieses störenden Effektes der elektrostatischen Abstoßung messen kann. Er kann damit für W., wss. Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , A. und Saponin zeigen, daß die Oberflächenspannung im elektrisierten Zustand sich sicher um weniger als  $\frac{1}{300}$  von derjenigen im unelektrisierten Zustand unterscheidet. Er leitet hieraus ein Argument gegen die Ionentheorie ab; denn nach dieser sollte man bei Elektrisierung durch die in die Oberfläche hingezogenen Ionen eine Änderung der Oberflächenspannung erwarten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 972—74. 21/11. 1921.)\* BYK.

Homer W. Smith, *Über die Natur der Nebervalenzen. IV. Teil. Teilungskoeffizienten des Systems Glycerin-Aceton*. (III. vgl. Journ. Physical Chem. 25. 805; C. 1922. I. 907). Bei allen bisher untersuchten Systemen war W. als Lösungsm. beteiligt. Da die physikalischen Eigenschaften des W. singuläre sind, wäre es möglich, daß hierdurch auch die Eigenschaften der Teilungsverhältnisse sich anders verhalten, als in Systemen mit nur nicht wss. Komponenten. Daher wurde das System Glycerin-Aceton untersucht, wobei das Glycerin die Stelle des W. vertrat; beide Substanzen wurden vor der Verwendung sorgfältig gereinigt. Das allgemeine Bild der Ergebnisse ist dasselbe wie bei den vorher untersuchten Systemen, doch zeigte sich, daß die absol. Werte der Serienkonstanten für Amine und für Säuren in dem System Glycerin-Aceton identisch sind, was bei den anderen Systemen nicht der Fall war. Es werden hierauf tabellarisch die gefundenen Werte der Teilungskoeffizienten für 50 Säuren, Amine und phthalsäure Salze gegeben. In den vorhergegangenen Arbeiten war bereits eine Serie gefunden worden, welche zwischen 1 und 2 liegt und die Konstante  $1,414 (= \sqrt{2})$  besitzt. Die neuen Vers. zeigen, daß es wahrscheinlich auch eine Serie mit der Serienkonstanten  $1,729 (\sim \sqrt{3})$  gibt: n-Methylpiperidin, Glutarsäure und Phthalsäure gehören dieser Serie an. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Tatsache, daß es gewisse Umstände gibt, welche in der Natur des Lösungsm. und der gel. Substanz liegen und zur Folge haben, daß ein Stoff überhaupt nicht verteilt ist, sondern sich völlig in dem einen oder dem anderen Lösungsm. vorfindet. Vollständig ins Aceton gehen z. B. Benzilsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, n-Valeriansäure usw. (Journ. Physical Chem. 25. 721—734. Dez. 1921. Baltimore [Md.], Schule f. Hygiene u. öff. Gesundheitspfl., Dept. of Physiology.) MARK.

Harry B. Weiser und Henry O. Nicholas, *Der Einfluß der Konzentration von Kolloiden auf ihre Ausfällung mit Elektrolyten*. Als erster hat FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 129; C. 1903. II. 232) den Einfluß der Konz. von Kolloiden auf ihre Ausfällung durch Elektrolyte studiert und gefunden, daß die ausfallende Wrkg. verschiedener Elektrolyte für Kolloide von variabler Konz. ein konstantes Verhältnis besitzt, das von der Natur des Elektrolyten unabhängig ist. Dieses Ergebnis wird von anderen Forschern angezweifelt. Vf. gibt eine Übersicht über die zur Klärung dieser Frage erschienenen Arbeiten und geht näher auf die Vers. von BURTON u. BISHOP (Journ. Physical Chem. 24. 701; C. 1921. III. 693) ein. Das Ergebnis dieser Vers. ist folgendes: 1. für einwertige Ionen steigt die für die Ausfällung nötige Ionenkonz. mit abnehmender Kolloidkonz.; 2. für zweiwertige Ionen ist die für die Ausfällung nötige Ionenkonz. von der Kolloidkonz. so gut wie unabhängig, während sie für dreiwertige Ionen wieder stark davon abhängt. Vf. haben die Verhältnisse neuerdings überprüft. Zunächst wurden Vers. mit Chromoxydhydrat angestellt; die Fällungen wurden mit  $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_3FeCy_6$  und  $K_4FeCy_6$  vorgenommen. Mit abnehmender Kolloidkonz. nahm auch die für die Fällung nötige Ionenkonz. in allen Fällen ab. Eine Versuchsreihe mit Eisenhydroxyd, wobei zum Ausfällen  $KBrO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_4FeCy_6$  verwendet wurden zeigte dasselbe Verh., ebenso eine Versuchsreihe, bei welcher als Kolloid Berlinerblau und als ausfallende Elektrolyten  $KCl$ ,  $BaCl_2$  und  $AlCl_3$  dienten. Schließlich wurde kolloides Arsensulfid mit  $KCl$ ,  $BaCl_2$  und  $AlCl_3$  ausgefällt, wobei  $BaCl_2$  und  $AlCl_3$  dasselbe n. Verh. zeigten, wie alle vorhergegangenen Elektrolyte, während  $KCl$  in diesem Falle sich entgegengesetzt verhielt: die zur Ausfällung nötige Konz. des  $KCl$  nimmt bei abnehmender Kolloidkonz. zu. Unterss. über den Einfluß der Zeit auf die Ausfällung von Solen durch Elektrolyte ergaben, daß es nicht möglich ist, durch sehr langes Zuwarten den durch die Verdünnung der Lsgg. geschaffenen Effekt wieder zu kompensieren. Beim Ausfällen von  $As_2S_3$  wurde auch noch der Einfluß des dem zugesetzten Elektrolyten angehörigen stabilisierenden Anions auf die zur Ausfällung nötige Konz. untersucht u. gefunden, daß je größer die Wertigkeit dieses „stabilisierenden“ Ions ist, um so größer auch die fallende Kraft des Elektrolyten zu sein scheint.

Aus all den Vers. geht hervor, daß die von BURTON u. BISHOP aufgestellten Regeln nicht zu Recht bestehen oder zumindest in ihrem Geltungsbereich eingeschränkt werden müssen. (Journ. Physical Chem. 25. 742–57. Dezember 1921. Houston [Texas], RICE-Inst.)

MARX.

Herbert S. Harned, *Aktivitätskoeffizienten und Fällungseigenschaften von Elektrolyten*. Vf. leitet aus der Gleichung:

$$\log F_a = \alpha c - \beta c^m \quad (1)$$

( $F_a$  = mittlerer Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten,  $c$  = Konz. des Elektrolyten in Mol pro Liter,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  = Konstanten) Formeln für die Berechnung des Dampfdruckes der Lsg ab. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde in einer vorausgegangenen Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1808; C. 1921. I. 719) dargetan. Mit Hinzunahme der Formel von DUHEM, welche sich für einen einwertigen Elektrolyten in der Form  $N_1 dF_1 = -N_2 dF_2$  ( $N_1$ ,  $F_1$  bzw.  $N_2$ ,  $F_2$  sind Konz. und freie Energie des Elektrolyten bzw. des Wassers) schreiben läßt, läßt sich der Dampfdruck der Lsg. berechnen. Die erhaltene Formel wird auf beliebige Elektrolyte verallgemeinert und aus dem Dampfdruck der osmotische Druck berechnet. Hierauf wird die Gleichung (1) zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des  $KCl$  verwendet. Die Konstanten  $\beta$  und  $m$  dieser Gleichung lassen sich nach LEWIS und LINHART (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1951; C. 1920. I. 722) aus dem Gefrierpunkt bestimmen, doch verwendeten diese Autoren nicht so genaue Zahlen für die Gefrierpunktsdaten wie der Vf., welcher für  $\beta = 0,286$  und für

$m = 0,394$  erhält. Vergleicht man die mit diesen Zahlen berechneten Werte mit den experimentell gefundenen, so ergibt sich ausgezeichnete Übereinstimmung. Vf. vergleicht hierauf seine Werte mit denen verschiedener anderer Autoren und berechnet auch die osmotischen Drucke aus den Dampfdrucken. Dieselbe Methode wird dann auf die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von NaCl und HCl angewendet, wobei die Konstanten der Gleichung (1) im ersten Fall auch aus den Gefrierpunktsdaten, im zweiten Fall aus der EK. berechnet wurden. Schließlich wird noch eine Zusammenstellung der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $m$ -Werte für eine Reihe von Elektrolyten gegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 252—67. Februar 1922. [9/11. 1921.] Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) MARK.

John J. Dowling und Katharine M. Preston, *Über den Widerstand von Elektrolyten bei hohen Frequenzen*. Vf. entwickeln eine neue Methode zur Widerstandsmessung bei hohen Frequenzen, die Ventilstromkreise benutzt. Die recht genaue Methode ist auf metallische und elektrolytische Leiter anwendbar. Vorläufige Messungen an  $CuSO_4$ -Lsgg. zeigen, daß der Widerstand für hohe Frequenzen von 750000 nicht merklich von dem für niedrige verschieden ist. Die bei dem Widerstand von *Glycerin* früher beobachteten Unregelmäßigkeiten treten bei hohen Frequenzen stärker hervor. (Philos. Magazine [6.] 43. 537—45. März 1922. [25/8. 1921]. Dublin, Univ. College.) BYK.

Harald Lunelund, *Über die elektrische Leitfähigkeit schlecht leitender Substanzen*. Es wird der Widerstand von reinem Quarzsand, rotem Ziegelpulver und weißem Kalksandziegelpulver in seiner Abhängigkeit vom Wassergehalt untersucht. Bei Vermehrung desselben nimmt bei allen Stoffen der Widerstand erst sehr rasch, nachher langsam, endlich sehr langsam ab. Die absoluten Widerstände bei gleichem Wassergehalt sind sehr verschieden. (Öfvers. Finsk. Förhandl. 55. No. 3; Ausführ. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 130—131. Referent KAEMPF.) PFLÜCKE.

Harald Lunelund, *Über die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das elektrische Leitungsvermögen pulverförmiger Substanzen*. Die in vorstehend referierter Arbeit gemachten Unterss. werden auf Pulver von folgenden Stoffen ausgedehnt: Kleberstein, Schiefer, Marmor, glasiertes und unglasiertes Porzellan, Eiche, Glas, feiner und grober Sand. Die Resultate gleichen denen der früheren Best., nur Eichenpulver (durch Feilen gewonnen) nimmt insofern eine Sonderstellung ein, daß eine beträchtlich größere Wassermenge dazu gehört, um den gleichen Effekt hervorzubringen. (Öfvers. Finsk. Förhandl. 55. Nr. 13. 1913.) KAEMPF.\*

G. Holst und E. Oosterhuis, *Die elektrische Leitung in Gasen*. Es zeigt sich, daß bei Entladungen in Neon an Stelle der zu erwartenden Resonanz Ionisierung eintritt. Beim darauffolgenden Abklingen sendet das Gas Licht aus, durch dessen Beobachtung man die Erscheinung verfolgen kann. Wenn man von einem Glühdraht Elektronen zu einer zylindrischen Anode durch Neon von 1 cm Druck fliegen läßt, so kann man, wenn die Spannung die Ionisierungsspannung überschreitet, einen leuchtenden Ring um die Anode wahrnehmen; bei 40 Volt tritt ein zweiter, bei 60 Volt ein dritter Ring hinzu. Erhöht man die Temp. des Glühdrahtes, dann kontrahiert sich der leuchtende Ring immer mehr u. legt sich endlich ganz knapp an den Glühdraht; die positiven Ionen, welche bei der Wiedervereinigung mit einem Elektron zum Molekül leuchten, kommen also hier ganz nahe an die Kathode. Ähnliche Erscheinungen findet man auch bei selbständigen Entladungen in Neon. Läßt man eine solche Entladung durch Neon gehen, so ist der Raum zwischen Anode u. Kathode von hellen Streifen durchzogen. Nimmt man einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der Elektronen und der durchlaufenden Potentialdifferenz an, so kann man die Differentialgleichungen dieser Erscheinung

ansetzen, deren Lsg. aber nicht gelingt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 10—13. 5/8. 1921.) MARK.

Erich Marx, Bemerkung zu der Arbeit von B. Kurze: „Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammgasen“. (Vgl. KURZE, Ann. der Physik. [4.] 66. 133; C. 1922. I. 237.) Vf. sieht die Kritik von KURZE an seiner lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung als durch die Ausführungen in seiner Arbeit (Ann. der Physik. [4.] 65. 657; C. 1921. III. 1494) widerlegt an. (Ann. der Physik [4.] 66. 436. 7/2. 1922. [5/12. 1921.] BYK.

K. T. Compton, Bemerkungen über Ionisation durch Verstärkung. HORTON und DAVIES (Physical Review [2.] 15. 498; C. 1921. I. 477) machen es sehr wahrscheinlich, daß in gewissen Fällen, in denen direkte Stoßionisation nicht möglich ist, die Strahlung für die Ionisation eine wesentliche Rolle spielt. Es handelt sich dabei um die Erzeugung von Bögen in Metaldämpfen und in He bei Spannungen unterhalb der Ionisierungsspannung. Dagegen ist es nach Verss., die DUFFENDACK auf Veranlassung des Vf. ausgeführt hat, nicht möglich, derartige Bögen in mehratomigen Gasen unterhalb des Ionisationspotentials zu erhalten, auch wenn man die stärksten Thermionenströme anwendet, die zwischen glühenden W-Elektroden erzeugt werden können. Die beiden Eigentümlichkeiten, die die B. solcher Bögen in einatomigen Gasen erleichtern, sind wahrscheinlich die hier auftretende Elastizität der Elektronenzusammenstöße und die Leichtigkeit, mit der ein einatomiges Molekül die Resonanzstrahlung von Nachbaratomen absorbiert. Der letztere Umstand gestattet der durch jeden Zusammenstoß erzeugten strahlenden Energie von Atom zu Atom überzugehen, und dadurch vervielfacht sich der Bruchteil der Atome, die sich in einem abnormen oder partiell ionisierten Zustand befinden. Vf. hat bereits früher (Physical Review [2.] 15. 130; C. 1920. III. 863.) Gründe dafür angegeben, daß in Bögen niedriger Spannung Ionisation nicht durch einzelne Stöße, sondern durch die gehäufte Wrkg. zweier oder mehrerer aufeinanderfolgender Stöße auftritt. Er führt hierfür nunmehr noch weitere Gründe an. Für die Natur dieser Verstärkungswirkung kommen vier verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Die Resonanzstrahlung benachbarter Atome muß zu der gesamten für die Ionisation erforderlichen Energie beitragen, weil sonst die Dämpfungskonstante der Resonanzstrahlung sich als viel zu groß ergeben würde. HORTON und DAVIES bestreiten die Existenz wahrer Ionisation von He unterhalb des Ionisationspotentials, indem sie auf die wahrscheinliche photoelektrische Ionisation des als Verunreinigung anwesenden Ne hinweisen und infolge von Ungenauigkeiten der Messungsmethode. Da bei Stromstärken von der Größenordnung von 1 Amp. keine Spektrallinien einer Verunreinigung auftreten, so können Verunreinigungen in einer Menge, wie sie zur Erklärung des Effekts in Betracht kommen, nicht vorhanden sein. Bzgl. der Ungenauigkeit der Methode weist Vf. darauf hin, daß sie zwar bzgl. der absol. Messungen vorhanden sei, daß aber die relativen Messungen, auf die es für seine These allein ankommt, hinreichend genau sind. Besonders günstig dürften die Bedingungen für Ionisation durch Verstärkung bei Temp.-Ionisation von Gasen liegen. Daher dürfte die Strahlung von großer Bedeutung bei der Temp.-Ionisation sein. Vf. geht dabei speziell auf die Theorie von MEGH NAD SAHA (Philos. Magazine [6.] 40. 472; C. 1921. I. 2.) betreffend die Ionisation in der Sonnen-Chromosphäre ein, die auf NERNST'S Gleichung der Reaktionsisobare beruht, ein und zeigt, wie sich gewisse Bedenken gegen diese Theorie durch Berücksichtigung der Verstärkungsionisation beheben lassen. (Philos. Magazine [6.] 43. 531—37. März. Princeton Univ., Palmer Physic. Lab.) BYK.

O. W. Richardson und F. S. Robertson, Kontaktpotentialdifferenz und Thermionemission. RICHARDSON hat früher (Philos. Magazine [6.] 23. 263; C. 1912. I. 1171) die folgende theoretische Beziehung zwischen dem Kontaktpotential  $V$  zwischen

zwei Flächen der absol. Temp.  $T$  und ihren Thermionen-Sättigungsströmen  $i_1$  und  $i_2$  pro Flächeneinheit bei der gleichen Temp. angegeben:

$$V = \frac{kT}{e} \log \frac{i_2}{i_1} \quad (1)$$

Dabei ist  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante,  $e$  das elektrische Elementarquantum. Vf. haben diese Gleichung an einem W-Draht mit 1% Th geprüft. Der Draht war von einer coaxialen Cu-Anode umgeben. Nach mehrstd. Evakuierung und mehrstd. Erhitzen des Drahtes ergab sich eine reproduzierbare Spannungskurve. Doch tritt unter Umständen plötzlich eine gewaltige Erhöhung der Thermionenemission auf, die durch Temp.-Herabsetzung rückgängig gemacht werden kann. Nimmt man an, daß die hier eintretende Veränderung ausschließlich in dem W-Draht ihren Sitz hat, so kann sie zur Prüfung der Gleichung (1) dienen. Die berechnete Kontaktpotentialdifferenz wird dann 0,96 Volt, während die direkte Messung 0,71 Volt ergibt, was innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. (Philos. Magazine [6.] 43. 557—59. März. London, Univ.) BYK.

Richard Gans, *Das elektrische Molekularfeld*. (Vgl. auch HÖLTSMARK, Ann. der Physik [4] 58. 577; C. 1919. III. 463.) Zur Ermittlung des molekularen Feldes beim Paramagnetismus benutzt Vf. (vgl. auch Ann. der Physik [4] 50 163; C. 1916. II. 299) einen von MARKOFF abgeleiteten Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung. MARKOFF macht bei der mathematischen Entw. eine Vernachlässigung, schätzt aber den Grad der Annäherung seiner Endformel nicht ab, noch gibt er an, unter welchen Bedingungen sie überhaupt angenähert gilt. Vf. zeigt, daß das Resultat von MARKOFF nur bei sehr dichter Verteilung der Molekeln gilt, das HOLTSMARKsche dagegen als Grenzfall äußerst geringer Verteilungsdichte. (Ann. der Physik [4] 66. 396—414. 7/2. 1922. [10/9. 1921.] La Plata, Inst. de Fisica.) BYK.

J. Alfred Ewing, *Ein neues Modell der ferromagnetischen Induktion*. Vf. knüpft an das von ihm vor langer Zeit entworfene Modell an (Philos. Magazine [5] 30. 205 [1890]). Gemeinschaftlich ist der alten u. der neu zu entwerfenden Theorie die Annahme, daß in jedem ferromagnetischen Atom sich ein WEBERScher Elementarmagnet mit bestimmtem magnetischen Moment befindet, derart, daß genügend starke äußere Felder die einzelnen Magnete zu linearen Reihen zusammenfügen können. Die Kräfte, welche der Wrkg. der äußeren Kräfte entgegenstehen und die Hysteresiserscheinungen bedingen, sollen allein auf magnetische Kräfte zurückzuführen sein. Bei Drehung der Elementarmagnete tritt zunächst eine kleine, noch stabile Ablenkung auf, dann bricht die Stabilität ab, und die Magnete gehen durch einen instabilen Zustand hindurch in eine neue Gleichgewichtslage über. Während aber in der älteren Theorie die inneren magnetischen Kräfte nur die von den übrigen Elementarmagneten ausgehenden sind, soll ein beträchtlicher Teil der inneren Kräfte bei dem neuen Modell mehr von den Wechselwrkgg. des betrachteten WEBERSchen Elementarmagnetes mit andern Teilen des Atoms herrühren. Damit steht in Übereinstimmung, daß als drehbarer Elementarmagnet jetzt nur ein kleiner Teil des Atoms angesehen wird. Das alte Modell ist in quantitativer Beziehung unbefriedigend. Da vor Eintritt der Hysteresis nur 1% der Sättigungsmagnetisierung erreicht wird, so muß das quasielastische Gebiet der ersten stabilen Ablenkung sehr klein sein. Danach müssen die Elementarmagnete sehr eng zusammenliegen, was ihre gegenseitige Einw. als stärker berechnen läßt, als der Erfahrung entspricht. Vf. bringt nunmehr an den Ecken eines Rechteckes parallel zu den Diagonalen 4 Elementarmagnete an, deren Nordpole sämtlich nach außen gerichtet sind. Der drehbare Elementarmagnet liegt in einer der Diagonalen. Man kann dann durch geeignete Dimensionierung dafür sorgen, daß die beschriebene quantitative Unstimmigkeit des früheren Modells wegfällt. Vf. sucht Realisierungen dieses Modells

in den Atommodellen von BOHR und von LANGMUIR. Eine besondere Anordnung vermag die magnetischen Eigenschaften von Pyrrhotit wiederzugeben. (Philos. Magazine [6] 43. 493—503. März. Edinburgh.) BYK.

Artur H. Compton, *Sekundäre Hochfrequenzstrahlung*. Verss. von FLORANCE und ISHINE über wahre Zerströung von  $\gamma$  Strahlen, welche ergeben hatten, daß unter einem Winkel von  $90^\circ$  nur ein verschwindender Bruchteil, unter  $45^\circ$  nur  $3\%$ , der primären Strahlung zerstreut wird, während die andere zerstreute Strahlung langwelliger, also als Fluoreszenzstrahlung zu bezeichnen ist, wurden für Röntgenstrahlen wiederholt. Es ergibt sich im wesentlichen dasselbe Ergebnis: Bei  $0,12 \text{ \AA. - E.}$  werden unter  $90^\circ$  (relativ zum Primärstrahl)  $15\%$ , unter  $30^\circ$   $70\%$  zerstreut; bei  $\lambda 0,50 \text{ \AA. - E.}$  ist der zerstreute Anteil zwar größer, aber noch immer ein wesentlicher Betrag an Fluoreszenzstrahlung vorhanden. Die Zahlen sind unabhängig von der Natur des Sekundärstrahlers (wenn nicht gerade eine charakteristische Strahlung desselben erregt wird), hängen also nur von der primären Frequenz ab. Eine direkte Messung der Zerströung in absoluten Einheiten ergibt, daß THOMSONS Theorie nur für kleine Streuwinkel gilt. Für größere Winkel beträgt die gemessene Ströung weniger, z. B. noch nicht  $1\%$  der theoretischen Energie für  $\gamma$ -Strahlung. (Physical Review [2] 18. 96—97. 1921.) GERLACH.\*

A. H. Compton und C. F. Hagenow, *Die Polarisation der sekundären Röntgenstrahlen*. Die Annahme, daß die von COMPTON (Physical Review [2] 18. 96; vorst. Ref.) beschriebene allgemeine Fluoreszenzstrahlung durch sekundäre Elektronen erzeugt wird, welche durch die primäre Strahlung ausgelöst sind, gibt zwar die beobachteten Erscheinungen wieder, erscheint aber unmöglich wegen des viel zu hohen Nutzeffektes dieser sekundären Erregung ( $50\%$  der Primärenergie, also auch der Kathodenstrahlenergie, während der Nutzeffekt der Röntgenstrahlererregung durch Kathodenstrahlen sonst geringer als  $1\%$  ist). Polarisationsunterss. der sekundären (d. h. zerstreuten + allgemeinen Fluoreszenz-)Strahlung zeigen, daß diese vollkommen polarisiert ist, wenn man dünne Strahlerschichten verwendet. Bei dickeren Schichten erhält man (wie BABKLA) noch etwa  $20\%$  unpolarisierten Anteil, offenbar durch mehrfache Zerströung in dem Strahler. Demnach ist sowohl die reine zerstreute Strahlung als auch die allgemeine Fluoreszenzstrahlung polarisiert. Vf. nehmen an, daß die letztere im Augenblick der Loslösung des sekundären Elektrons vom Atom emittiert wird. (Physical. Review (2) 18. 97—98. 1921.) GERLACH.\*

E. H. Kurth, *Weiche X-Strahlen charakteristischer Art*. Elektronen gemessener Geschwindigkeit erregen die Röntgenstrahlung von Elementen oder Verbb., deren Emission durch die lichtelektrische Aufladung einer gegenübergestellten Platte erkannt wird. Bei gewissen Elektronengeschwindigkeiten setzt sprunghaft gesteigerte Aufladung ein, infolge Erregung charakteristischer Strahlung. Aus den entsprechenden Elektronenenergien  $\epsilon V$  berechnet sich  $\nu$ , bezw.  $\lambda$ . Vf. erhielt:

	K-Serie A. E.	L-Serie Å. - E.	M-Serie Å. - E.	N-Serie Å. - E.
Kohle . . . . .	42,6	375	—	—
Sauerstoff . . . . .	23,8	218	—	—
Eisen . . . . .	—	16,3	54,3	247
Kupfer . . . . .	—	12,3	41,6	119

(Physical Review [2] 18. 99—100. 1921; Physik. Ber. 3. 143. Ref. GERLACH.) PFL.

F. L. Mohler und Paul D. Foote, *Charakteristische X-Strahlung bei niedriger Spannung aus Lichtbogen in Metalldämpfen*. (Vgl. auch Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 273; C. 1922. I. 239.) Ein Glühdraht ist von zwei Netzen und

einer zylindrischen Platte umgeben. Zwischen Draht und erstem Netz brennt ein Metalldampfbogen, am Draht liegt ein variables Beschleunigungspotential  $V$ . Je nachdem die Platte positives oder negatives Potential gegenüber dem zweiten Netz hat, wird der lichtelektrische Effekt durch die Lichtbogenstrahlung an der Platte oder die Ionisation gemessen. Gemessen wird der Plattenstrom dividiert durch den Kathodenstrom als Funktion des Beschleunigungspotentials; die geradlinige Beziehung Strahlung = Spannung erleidet Knicke bei kritischen Strahlungspotentialen. Schwieriger ist die Feststellung von Ionisationspotentialen, welche höher als das erste liegen. Es wurden folgende Resultate erhalten: *Kalium*: Knick in der Strahlungskurve bei  $23 \pm 1$  Volt; bei höherem Dampfdruck  $20 \pm 1$  Volt. Knick in der Ionisationskurve stets bei 23 Volt. *Natrium*: Strahlung  $35 \pm 1$  Volt (nur bei höherem Dampfdruck); Ionisation 35 Volt. *Magnesium*: Strahlung  $46 \pm 1$  Volt; unter 30 Volt Krümmung ohne meßbare Knicke. Diese Potentiale werden mit Röntgenfrequenzen verglichen:  $Mg L_{\alpha_1} = K_A - K_a = 262 \text{ \AA} \cdot E = 46,9$  Volt,  $Na K_A$  unbekannt; Extrapolation der MOSELEYSchen Kurve gibt die Anregungsfrequenz der  $L_a$  zu 30 Volt; die Abweichung gegen den gemessenen Wert 35 Volt ist entweder reell oder ist zu deuten als doppelte Ionisation, nämlich n. Ionisation von 5 Volt +  $L$ -Grenze  $\sim 35$  Volt. K 23 Volt müßte einer  $M$ -Linie  $535 \text{ \AA} \cdot E$  entsprechen. (Physical Review [2] 18, 94–95. 1921.)

GERLACH.\*

C. Ramsauer und F. Wolf, *Leuchtdauer der Spektrallinien im erlöschenden Bogen*. (Vgl. LENARD, Ann. der Physik [4] 17, 246; C. 1905. II. 440.) Die Entdeckung der hohlfammenartigen Anordnung der Lichtemission von Metalldämpfen im elektrischen Bogen führte zu der Arbeit von J. KRAMSZTYK (Ann. der Physik [4] 48, 375 [1914]), in der es unternommen wurde, an Hand der räumlichen Verteilung der Emission neue Serieneinteilungen aufzustellen. Vff. stellen sich nunmehr die Aufgabe, gewisse zeitliche Beobachtungen an der Emission von leuchtenden Metalldämpfen, analog wie das früher mit den räumlichen geschah, mit den schon vorhandenen Serieneinteilungen in Beziehung zu setzen. Ein brennender metall dampfhaltiger Lichtbogen wird dabei plötzlich durch Ausschalten des Stromes zum Verlöschen gebracht. Man beobachtet dann die Nachleuchtdauer jeder einzelnen Spektrallinie des leuchtenden Dampfes, d. h. diejenige Zeit, die nach dem Ausschalten des Bogens verstreicht, bis jede einzelne Linie des Metalls im Spektroskop verschwindet. Die so erhaltenen Einzelzeiten liefern dann die Grundlage für die Zusammenfassung der Spektrallinien zu Gruppen gleichartigen zeitlichen Verh. Allerdings hat die Methode den Nachteil, daß nur verhältnismäßig helle Linien beobachtet werden können, daß also die Serieneinteilung nicht bis zu den schwächsten Spektrallinien fortgesetzt werden kann. Es wurde ein HILGERSches Gitterspektroskop mit einem Gesichtsfeld von etwa  $70 \mu\mu$  benutzt. Die Kohlenelektroden enthielten Bohrungen zur Aufnahme der Metallsalze. Verwendet wurden meistens Halogenide, vor allem Chloride, seltener Sulfate, Carbonate, Nitrate oder Oxyde, ohne daß die Art der Verb. einen prinzipiellen Einfluß auf die Messungsergebnisse zeigte. Um das Wandern des Lichtbogens zu verhindern, wurde er durch einen kleinen Hufeisenmagneten stets nach einer bestimmten Seite geblasen. Das Auge wäre nicht imstande, die verlangte zeitliche Unters. an einem einmaligen Ausschalten des Lichtbogens vorzunehmen. Daher wird jedesmal die gleiche Beobachtung so rasch nacheinander zu sehr vielen Malen wiederholt, daß das Auge überhaupt kaum mehr die Einzeleindrücke zu trennen vermag, sondern statt dessen einen scheinbar kontinuierlichen Durchschnittsvorgang beobachtet. Das Verlöschen des Bogens muß also sehr rasch nacheinander wiederholt werden und doch jedesmal so plötzlich und so gleichmäßig wie möglich erfolgen; es wird daher nicht durch die Unterbrechung des Hauptstromes bewirkt, sondern durch Kurzschluß des Bogens. Die Spektralflammen müssen jedesmal in einem bestimmten gleichen Zeitpunkt nach

dem Kurzschluß dem Auge sichtbar gemacht werden. Vf. beschreiben die Vorr., welche dazu dient, die Lebensdauer der nachleuchtenden Spektrallinien nach dem Kurzschluß zu messen. In einigen Fällen wurden auch die Nachleuchtdauern der gleichen Spektrallinien an verschiedenen Stellen des Lichtbogens miteinander verglichen. Untersucht wurden die Metalle *Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Al*. Für jede Spektralflamme wurden zwei verschiedene Zeiten gemessen. Neben dem vollkommenen Verschwinden läßt sich nämlich noch ein zweiter Zeitpunkt deutlich unterscheiden. Die absol. Zeitangaben sind stark von den äußeren Bedingungen abhängig. Mit besonderer Sorgfalt wurde das Verschwinden der D-Flamme des Na untersucht. Bei dem Vers. aus sämtlichen gemessenen Nachleuchtzeiten eine Gesetzmäßigkeit herauszufinden, störten immer die scheinbar durch physiologische Einflüsse stark getrübbten Ergebnisse für rote Flammen. Um über die Größe solcher Fälschungen etwas aussagen zu können, wurde an einer besonderen Versuchsanordnung die Augenempfindlichkeit des Beobachters in verschiedenen Spektralbezirken geprüft. Unter Berücksichtigung der physiologischen Einflüsse zeigen die Beobachtungen an den Alkalien, daß innerhalb eines und desselben Metalls die Flammen der Hauptserie bei weitem die größte Lebensdauer nach Ausschalten des Lichtbogens haben. Von bedeutend kürzerer Dauer sind die Flammen der ersten, am kürzesten leuchten die der zweiten Nebenserie. Innerhalb aller Nebenserien nimmt die Nachleuchtdauer mit wachsender Gliednummer ab. Ordnet man umgekehrt die ganzen Alkalispektren nach den an ihnen gemessenen Nachleuchtzeiten, so erhält man genau die gleiche Serieneinteilung wie durch die räumliche und arithmetische Gruppierung. Dieselbe Abnahme der Nachleuchtdauer mit der Gliednummer ist auch bei einem Gesamtüberblick über die Hauptserienflammen aller Alkalien zu bemerken. Auffallend ist außerdem, daß bei Flammen mit gleicher Gliednummer die Nachleuchtdauer mit dem At.-Gew. wächst. Die Spektren der Erdalkalien sowie der anderen untersuchten Metalle sind bedeutend komplizierter gebaut als die der Alkalien. Es ist nicht häufig, daß mehrere einer und derselben Serie angehörende helle Linien in das hier allein behandelte sichtbare Gebiet fallen, und schwache Linien zu beobachten verbietet die Versuchsanordnung. Daher wurden die Ergebnisse hier nicht nach Serien und Gliednummern geordnet. Doch folgen die Nachleuchtzeiten der Gruppierung der für die gleichen Elemente beobachteten Flammengrößen. An *Hg* wurden photographische Beobachtungen angestellt. Die Linie  $254 \mu\mu$  übertrifft alle anderen fast gleichzeitig verschwindenden Linien um 0,0011 Sekunden an Lebensdauer. Diese langlebigste Linie spielt aber andererseits die gleiche Rolle wie die Hauptserienlinien der Alkalien, d. h. sie wird vorwiegend im Saume emittiert und ist neutralen Atomen zuzuschreiben. Die Resultate der zeitlichen und räumlichen Beobachtungsmethode decken sich auch hier. Die Übereinstimmung der zeitlichen und räumlichen Einteilung der Spektrallinien weist darauf hin, daß beide Erscheinungen auf die gleiche physikalische Ursache zurückzuführen sind. Da die räumliche Anordnung durch die Emissionstemperaturen bedingt wird, so liegt es nahe, auch die zeitliche mit diesen in Verb. zu bringen. In der Tat werden sicherlich diejenigen Linien nach der Unterbrechung des Lichtbogens zuerst erlöschen, zu deren Erzeugung die höchste Temp. nötig ist, da ja sofort mit dem Öffnen des Stromes Abkühlung einsetzt. Je kürzer eine Linie nachleuchtet, um so höher muß die Temp. sein, die zu ihrer Erzeugung nötig ist. Die Temp. des Bogens nimmt mit wachsender Emissivität, also größerer Leitfähigkeit des eingeführten Metalles ab. Beim Erlöschen der Flamme zerreißt die Bogenflamme, da die leuchtenden Metallatome sich ständig mit großer Geschwindigkeit nach außen bewegen (bei Na etwa mit 140 cm/sek, kurz nach Ausschalten des Stromes), während plötzlich vom erkaltenden Flammenansatzpunkt her nur mehr sehr verminderte Dampfnachfuhr erfolgt. Ein

zurückbleibender Flammenstumpf zieht sich nach den Kohlen hin zusammen und leuchtet noch beträchtliche Zeit nach. (Ann. der Physik [4] 66. 373—95. 7/2. 1922. [1/12. 1921.] Heidelberg, Univ.)

BYK.

Elis Hjalmar, *Beiträge zur Kenntnis der Röntgenspektren.* (Vgl. auch Philos. Magazine [6] 41. 675; C. 1922. I. 81.) 1. Die  $\beta_1$ -Linien der K-Serie der leichten Elemente (zweite Horizontalreihe des periodischen Systems Na—Cl) scheinen doppelt zu sein. Für S wurde ein meßbar getrenntes Dublett (Intensitätsverhältnis 3 : 2) erhalten (die S-Strahlung wurde von mit  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{CuSO}_4$  belegten Antikathoden erhalten), ebenso wie schon früher für Cl. Das Si-Spektrum zeigt auf der photometrischen Kurve ebenfalls eine Andeutung einer Doppellinie, desgleichen P.  $\beta_2\text{S}$  wird zu 5012,8 XE gemessen (Absorptionsgrenze 5012,3 XE).  $\Delta\nu = \nu\beta_1 - \nu\beta_2$  liegt auf der mit der Atomzahl ziemlich stetig steigenden

Kurve, auch die MOSELEYSche Beziehung  $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu}{R}}\right)$  paßt zu der Anschauung, daß

die neue Linie als  $\beta_2$ , also als die bei schweren Elementen bekannte  $\beta$ -Linie, anzusprechen ist. — 2. Die Wellenlängen der K-Serie des S sind dieselben für zwei- und sechswertigen S, falls wirklich der S in der Verb. im Hochvakuum und unter Einfluß der Kathodenstrahlen erhalten bleibt. — 3. Tabellen geben eine Reihe neuer Präzisionsmessungen der K-Serie und korrigierte Werte der L-Serie der Elemente 29 Cu bis 73 Ta. (Ztschr. f. Physik 7. 341—50. 1921; Physik. Ber. 3. 143. Referent GERLACH.)

PFLÜCKE.

A. E. Becker, *Eine experimentelle Studie über eine Theorie des komplexen Zeemaneffektes.* PRESTONs Hypothese wird nachgeprüft, daß anomaler Zeemaneffekt herrührt von Linien, die trotz scheinbarer Einfachheit tatsächlich aus einer Anzahl von Komponenten merklich gleicher Wellenlänge bestehen. Dem Experiment zugänglich ist die folgende Fassung: In jedem anomalen Zeemaneffekt treten doppelt so viel s-Komponenten wie p-Komponenten auf, die sich in s. „reduzierte Triplets“ von ganz oder ungefähr n. Aufspaltung ordnen lassen. Die Prüfung geschieht an den bekannten Zeemantypen, sowie an Neuaufnahmen mit Titan und Eisen. Die Mehrzahl der Typen folgen der Regel zwanglos, wobei jedoch seitliche Verschiebung der reduzierten Triplets in Kauf genommen wird und ausnahmsweise auch Unsymmetrie des Triplets auftritt. Die Regel führt zur Vorhersage einiger unpolarisierter s-Komponenten, die in den Aufnahmen nachgewiesen werden. (Astrophys. Journ. 44. 236—43.)

OLDENBERG.\*

C. V. Raman und V. S. Tamma, *Über eine neue optische Eigenschaft biaxialer Krystalle.* (Vgl. RAMAN, Nature 107. 747; C. 1922. I. 489.) Eine biaxiale Krystallplatte, die von parallelen Flächen begrenzt ist, kann bei geeigneter Orientierung auf einer Seite ein reelles aufrechtes Bild einer Lichtquelle wie etwa eines glühenden Fadens bilden, die in einiger Entfernung auf der anderen Seite der Krystallplatte sich befindet. Liegt das Objekt oder das Bild in einer größeren Entfernung vom Krystall, so tritt eine spektrale Auflösung des Bildes ein. Vgl. gibt eine theoretische Erklärung für die Erscheinung. (Philos. Magazine [6] 43. 510—13. März. Calcutta, Univ.)

BYK.

E. O. Hulburt, *Natürliche und magnetische Drehungsdispersion optisch aktiver durchsichtiger Flüssigkeiten.* Die von DRUDE begründete, von NUTTING abgeänderte Theorie der natürlich akt. Körper wird ergänzt durch Zusatz einer magnetischen Drehung. Die Theorie ergibt, daß zur natürlichen Drehung sich eine dem Magnetfelde proportionale Drehung addiert, deren Betrag aus den Materialkonstanten und der Wellenlänge errechnet wird. Die Prüfung der Theorie an einer *Rohrzuckerlsg.* in einem Felde von 6480 Gauß ergibt gute Übereinstimmung für lange Wellen (5000—6000 Å.-E.), jedoch zu große theoretische Werte für kürzere

Wellen. Die Messung ohne Vergleich mit der Theorie wird an drei anderen Fl., Carven ( $C_{10}H_{16}$ ), Lsg. von Weinsäure in W. bezw. Campher in A. durchgeführt. Die natürliche Drehung (ohne Feld) ergibt sich an allen Fl. in guter Übereinstimmung mit der eingangs erwähnten Theorie. (Astrophys. Journ. 54. 116—26. 1921.)

OLDENBERG.\*

**Bernard A. M. Cavanagh**, *Molekulare Thermodynamik I.* PLANCK hat (Thermodynamik) seine Thermodynamik der verd. Lsgg. auf konzentriertere in der Weise ausgedehnt, daß er die Gesamtenergie und das Vol. nach ganzen Potenzen der verschiedenen Konz. entwickelte. Dem Vf. scheint diese Wahl der funktionalen Abhängigkeit zu speziell, und er ersetzt sie durch eine allgemeinere. Beide Funktionen sollen nach ihm die Form haben:  $F_1 = \sum u_x f_x (l_1 l_2 l_3 \dots)$ ;  $F_2 = \sum v_x f_x (l_1 l_2 l_3 \dots)$ , wobei  $f_1, f_2$  usw. von Temp. und Druck unabhängige Funktionen sind, während  $u_1, u_2 \dots v_1, v_2 \dots$  nur von Temp. und Druck abhängige Parameter darstellen. Diese Form wird weiter in der Weise spezialisiert, daß:  $F_1 = \sum u_1 l_1 + \sum u'_x f_x (l_1 l_2 \dots)$ ;  $F_2 = \sum v_1 l_1 + \sum v'_x f_x (l_1 l_2 \dots)$ , wobei also einfache lineare Terme von den allgemeineren von höherem als dem ersten Grade unterschieden werden. Vf. entwickelt unter dieser Annahme Ausdrücke bei einem allgemeinen Proz. für die gesamte M.-Zunahme des Systems, den gesamten Potentialzuwachs, die Gesamtwärmeabsorption bei isotherm-isopiastischen Veränderungen, die gesamte Dilatation. Er faßt die Thermodynamik etwas spezieller als die allgemeine, die von atomistischen molekularen und anderen Hypothesen absieht. Er setzt vielmehr die Molekulartheorie der Materie dabei voraus. Die gesamte chemische Energie wird in die linearen Glieder verwiesen. Die allgemeinen Terme stellen nur potentielle Energien intramolekularer physikalischer Kräfte dar. In einzelnen Fällen werden die Konz. auf eine von ihnen als die des Lösungsm. bezogen, wobei man im Grenzfall zu verd. Lsgg. kommt. Es wird dabei der Fall des Gleichgewichtes zweier Phasen behandelt, und die Experimentaldaten wurden unter diesem Gesichtspunkt geordnet. Dahin gehören diejenigen betreffend Gefrierpunktserniedrigungen, Dampfdruckerniedrigungen, latente Wärmen für die Phasenänderungen des Lösungsm. Im Falle von Elektrolyten kommen auch noch EK. in Betracht. Bei polymerisierten und gemischten Lösungsmm. muß der Begriff des Lösungsm. als einer besonderen Molekülart durch denjenigen einer Gruppe von Molekülarten ersetzt werden, wobei gewöhnlich diese Gruppe mangels Kenntnis des Assoziationsgrades nicht genau definiert werden kann. Für vollkommene Lsgg., wie Vf. sie definiert, ist das Massenwirkungsgesetz nicht gültig. Auf ein Gemisch von Ionen darf das Virialtheorem nicht angewandt werden. Jedoch lassen sich gewisse bei der Virialberechnung angewandte Gesichtspunkte benutzen, um einige Tatsachen bzgl. Gemische starker Elektrolyte und chemische Rkk. in Elektrolytlsgg. abzuleiten. Die letztere Frage wird mit derjenigen der schwachen und halbstarken Elektrolyte in Verb. gebracht. (Philos. Magazine [6] 43. 606—36. März 1922. [10/11. 1921.] BALLIOL College.)

BYK.

**William J. Walker**, *Der Einfluß veränderlicher spezifischer Wärme auf den Ausfluß von Gasen aus Öffnungen oder Röhren.* Die Strömungsgeschwindigkeit bei abnorm gestalteten Ausströmungsöffnungen wird im allgemeinen unter der Annahme konstanter spezifischer Wärme abgeleitet. Vf. gibt eine Ableitung, bei der er die spezifische Wärme als lineare Funktion der Temp. annimmt. Ist diese Annahme richtig, so stellt die Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit durch derartige Öffnungen eine Methode zur Best. der spezifischen Wärme dar. (Philos. Magazine [6] 43. 589—93. März. Dundee, Univ. College.)

BYK.

**M. Padoa**, *Über den Absolutwert der Bindungsenergien der Atome in Molekülen.* Vf. vergleicht die Ergebnisse seiner Berechnung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. II. 327; C. 1919. III. 303) mit den Ergebnissen von FAJANS (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 53. 643; C. 1920. I. 812) und findet, daß er selbst die Sublimationswärme des *Diamanten* mit 42 Cal. angenommen hat, während FAJANS dafür 275 Cal. einsetzt. Trotzdem stimmen die Resultate für die Bindungsenergie der *Diamanten* und der aliphatischen Kohlenwasserstoffe fast überein. Größer ist der Unterschied zwischen den Werten ( $E_D - E_K$ ) bei FAJANS und dem Vf., wobei  $E_D$  u.  $E_K$  die Bindungsenergien im *Diamanten* und im aliphatischen KW-stoff bezeichnen. Als sicherster Wert für die Sublimationswärme ist wohl 150 Cal. anzusehen. Vf. diskutiert hierauf die einzelnen Bzl.-Formeln und rechnet dann die Festigkeit einer C—C-Bindung unter Zugrundelegung der Dissoziationswärme des  $H_2$  mit 82,9 Cal. aus. Man erhält 70—75 Cal., und zwar nimmt die Festigkeit mit wachsendem Mol.-Gew. zu. Die Bindungsfestigkeit einer Äthanbindung ist 69,9 Cal., die einer Äthylenbindung 119,3 Cal., die einer Acetylenbindung 160,0 Cal.; für eine einzelne Bindung nimmt also die Festigkeit ab. Aus der Rk.  $3C_2H_2 = C_6H_6$  (Polymerisation von Acetylen zu Bzl.) und der bekannten Festigkeit einer Acetylenbindung läßt sich die Differenz zwischen einer dreifachen Bindung und dreier einfacher Bindungen berechnen: 51,70 Cal.; der gefundene Wert ist 49,70. Die Absolutwerte der Energien mehrfacher Bindungen sind positiv, daher sind ungesättigte Körper endotherm. Vf. zeigt an mehreren Beispielen, daß dies zutrifft. (Gazz. chim. ital. 51. II. 239—45. Okt. [Juni] 1921. Cagliari, Univ.) MARK.

E. F. Armstrong und P. T. Hilditch, *Studien über die Katalyse an festen Oberflächen. VII. Der Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der Hydrierung von Flüssigkeiten in Gegenwart von Nickel.* (VI. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 490; C. 1921. III. 1388.) Es wird angenommen, daß die Geschwindigkeit einer katalytischen Hydrierung bestimmt ist durch die B. einer Anlagerungsverb. des Ni an die ungesättigte Verb. und daß nicht eine Zwischenverb. des  $H_2$  mit dem Ni und der aus dieser Verb. entwickelte atomare H die Hydrierung bewirkt. Der Beweis hierfür ist die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck. Würde atomarer H eine Rolle spielen, so müßte bei steigendem Druck ein quadratisches Anwachsen der Geschwindigkeit zu erwarten sein. An Stelle dessen zeigt sich sehr genau lineare Zunahme. Außer diesem linearen (n.) Druckkoeffizienten der Hydrierungsgeschwindigkeit finden Vf. aber auch noch einen abnormalen. Dieser tritt in 2 Fällen ein: erstens bei besonders niedrigen Konz. des Katalysators (0,01—0,02%), zweitens bei gewissen Körpern, welche Gruppen enthalten, die Affinität zum Ni zeigen (Säuren, Ketone). Im ersten Fall erniedrigt sich der Druckkoeffizient, im zweiten Fall erhöht er sich. Auch diese Erscheinung wird mit Hilfe der Annahme einer organischen Ni-Zwischenverb. erklärt. Hydriert wurden *Zimtsäureäthylester*, *Pinen*, *Geraniol*, *Ölsäure*, *Citral* bei 1—4 At. und bei 140—180°. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 100. 240—52. 3/10. 1921.) MARK.

## B. Anorganische Chemie.

Anton Kallan, *Über Reaktionen der durchdringenden Radiumstrahlung und im Quarzultaviolet.* II. *Über das in ersterer Strahlung sich einstellende Wasserstoffsperoxydgleichgewicht.* (Berichtigung zum Referat C. 1922. I. 617.) S. 617, Zeile 3 des Referates lies: (Ztschr. f. physik. Ch. 95. 215; C. 1921. I. 13) anstatt (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 652;.....). S. 618 sind die Sätze Zeile 2—6 zu streichen und dafür zu lesen: „Es sind im Gleichgewicht unter dem Einfluß der Radiumstrahlung bei 5—9° in 100 ccm lufthaltigem W., wenn es neutral ist,  $6 \cdot 10^{-6}$ , wenn es an  $H_2SO_4$  0,01-n. ist,  $10^{-4}$ , wenn es 1,0-n. ist,  $5 \cdot 10^{-4}$  Grammäquivalente  $H_2O_2$  enthalten“. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 474—97. 30/9. [Juli] 1921. Wien.) WOHL.

Rudolf Göhring, *Über den Mechanismus der photochemischen Chlorknallgasreaktion und die Frage der Abklingungsgeschwindigkeit des durch das Licht aktivierten Chlors.* Vf. untersucht auf rechnerischem Wege die Möglichkeit, mit Hilfe

der von NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 335 [1918]; C. 1919. I. 264) angenommenen Primärkk.  $\text{Cl}_2 + \text{Licht} = \text{Cl} + \text{Cl}$  zu der von BODENSTEIN und DUX (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 297 [1913]; C. 1914. I. 9) empirisch gefundenen Reaktionsgleichung zu kommen. Aus der großen Zahl möglicher Sekundärkk. lassen sich durch sehr wahrscheinliche Annahmen zwei verschiedene Kombinationen aussondern. Die erste, die die von NERNST angenommenen Rkk.  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$  und  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$  enthält, führt nur dann zum Ziele, wenn man dazu außer der Rk.  $\text{Cl} + \text{O}_2 = \text{ClO}_2$  noch als zweite hemmende Rk.  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$  einführt. Die zweite Kombination enthält als ungewohnten Komplex das Trichlor ( $\text{Cl}_3$ ), bedarf aber nicht der zweiten hemmenden Rk. Auch die Vereinigung beider Kombinationen führt zum Ziele. Eine Entscheidung zwischen beiden ist nach dem vorhandenen Versuchsmaterial noch nicht möglich. — Ferner wird bei numerischer Durchrechnung gefunden, daß sich bei Einsetzung gastheoretischer Stoßzahlen und der geschätzten Menge absorbiertes  $h\nu$  und der von BODENSTEIN gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit in die gefundenen Gleichungen keine Widersprüche ergeben. Schließlich wird die Abklingungszeit des durch Licht aktivierten Cl berechnet u. gefunden, daß theoretisch bei der Versuchsanordnung von BODENSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 202 [1916]; C. 1918. II. 545) u. TAYLOR nach der Belichtung keine erhöhte Reaktionsfähigkeit des Cl zu erwarten ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 511—18. Nov. [23/7.] 1921. Wien, Univ.) BISTER.

William Albert Noyes, *Ein Versuch, Nitrostickstofftrichlorid darzustellen*. II. *Das Verhalten von Mischungen aus Stickstoff und Chlor in einem Flammenbogen*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 767; C. 1913. II. 1118) Nach der Theorie von LEWIS werden die Atome in Verb. durch ihnen gemeinsam zukommende Elektronenpaare zusammengehalten. Bei der Hydrolyse von  $\text{NOCl}$  bleibt nach LEWIS das Cl und NO kuppelnde Elektronenpaar am Cl, bei der Hydrolyse von  $\text{NCl}_2$  bleiben die kuppelnden Elektronenpaare am N. Zur Stütze dieser Valenzauffassung sucht Vf. nach einem isomeren  $\text{NCl}_2$ , dem „Nitrostickstofftrichlorid“, das gleich dem  $\text{NOCl}$  bei der Hydrolyse  $\text{Cl}^-$  abspaltet. Es werden zahlreiche Versuchsanordnungen angewandt, um  $\text{N}_2$  und  $\text{Cl}_2$  im verbreiterten Flammenbogen zur Vereinigung zu bringen.  $\text{Cl}_2$  war im App. stets als fl. Bodenkörper zugegen. Nach mehrstündiger Berührung der Gase mit dem Flammenbogen unter sorgfältigem Ausschuß von  $\text{O}_2$  und Feuchtigkeit wurde der Inhalt der Apparatur durch eine kleine Menge W. streichen lassen. Nitrostickstofftrichlorid müßte sich nach der Gleichung  $\text{NCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + 5\text{HCl}$  umsetzen. Gewöhnliches „Ammon“-Stickstofftrichlorid müßte beim Streichen des Gasgemisches durch konz. Salzsäure  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liefern. Es ließen sich jedoch bei den reinsten Verss. nicht mehr als Spuren von gebundenem N nachweisen. Auch mit stillen Entladungen u. durch Aktivierung des N, ließ sich eine Vereinigung von N, und  $\text{Cl}_2$  nicht erzwingen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1774—82. Aug. [11/4.] 1921. Illinois, Univ.) WOHL.

Alexander Findlay und Cyril Rosebourne, *Bemerkung über die Zersetzung und die Stabilisierung von Ammoniumnitrat in Gegenwart oxydierbarer Stoffe*. Ein Gemisch von 23,75 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  des Handels und 1,25 g Holzmehl entwickelte im Verlauf von 55 Tagen 50 ccm Gas, das im Mittel zweier Verss. bestand aus (%)  $\text{CO}_2$  33,1, N 66,9. Anscheinend ist es nur die Cellulose, die oxydiert wird, da sich die harzigen Bestandteile des Holzes als indifferent erwiesen. Ein Gemisch von 23,75 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit 2 g l. Stärke hatte in den ersten 3 Tagen 92,0 ccm Gas, bestehend aus (%)  $\text{CO}_2$  27,04, N 72,4, CO 0,56, entwickelt, in den nächsten 16 Tagen 53,3 ccm, bestehend aus (%):  $\text{CO}_2$  44,07, N 55,93; nach 66 Tagen schien das entwickelte Gas aus N allein zu bestehen. Zum Stabilisieren solcher Mischungen ist Harnstoff sehr wirksam; bei einem Gehalte von nur 0,4% daran entwickelten sich in 43 Tagen nur 5 ccm Gas. Auch Diphenylamin und Phenylbenzyläther erweisen

sich als brauchbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 58—59. 28/2. Aberdeen, Univ.) RÜHLE.

J. S. Townsend und V. A. Bailey, *Die Bewegung von Elektronen in Argon.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 42. 873; C. 1922. I. 607.) Die Verss. mit A wurden in der gleichen Weise angestellt wie mit den früher untersuchten Gasen. Die ersten Verss. wurden mit einem ziemlich unreinen A ausgeführt, das nur über  $P_2O_5$  getrocknet war und neben 88% A, 10,5%  $N_2$  und 1,5%  $O_2$  enthielt. Die seitliche Streuung eines Elektronenstromes war hier nicht stark, und für eine gegebene elektrische Kraft u. gegebenen Gasdruck war die Geschwindigkeit  $u$  der Elektronen in Richtung der elektrischen Kraft u. ihre unregelmäßig verteilte Geschwindigkeit größer als in  $N_2$  oder  $H_2$ . Das Gas wurde dann nach RAYLEIGH'S Methode gereinigt. Um jedes Eindringen von Luft in den App. zu verhindern, war auf  $\frac{1}{100}$  mm evakuiert worden, und die Dichtigkeit war mit Hilfe von MC LEOD-Manometern kontrolliert. Diese erste Reinigung wirkte nicht merklich auf  $u$ ; dagegen nahm die seitliche Streuung des Elektronenstromes noch zu. Die Reinigung wurde deshalb so lange fortgesetzt, bis man sicher war, daß die  $N_2$ -Menge unter  $\frac{1}{1000}$  der A-Menge herabgedrückt war. Der Überschuß von  $O_2$  wurde hierbei durch h. Cu entfernt. Diese zweite Reinigung setzte  $u$  herab und vergrößerte nochmals die seitliche Streuung. Bzgl.  $u$  bestehen keine allzugroßen Unterschiede zwischen  $N_2$ ,  $H_2$  und A. Die mittlere freie Weglänge ist in A etwa 10-mal so groß wie in  $N_2$  oder  $H_2$  beim gleichen Druck, wenn die Elektronengeschwindigkeit  $10^8$  cm/sek ist. Das Resultat ist um so überraschender, als die Molekularradien, aus der Viscosität bestimmt, nicht sehr voneinander abweichen. Bei Abnahme der Elektronengeschwindigkeit nimmt in A die freie Weglänge sehr stark zu. Das gleiche Verh. zeigen  $N_2$  und  $H_2$ . Der prozentische Energieverlust  $\lambda$  bei einem Zusammenstoß ist bei A erheblich geringer als für die anderen Gase. Doch können die bisher erhaltenen Werte nur als ungefähre angesehen werden, da ein Gehalt von 1 Teil  $N_2$  auf  $10^5$  Teile A sie bereits um 3% vergrößert. Wäre das A absol. rein u. würde beim Zusammenstoß eines Elektrons mit einem A-Atom kein anderer Energieverlust eintreten als der mit der Übertragung von Bewegungsgröße beim vollkommen elastischen Stoß verbundene, so dürfte  $\lambda$  nur  $\frac{1}{4}$  des experimentell gefundenen Wertes betragen. Zur Erklärung des gefundenen Wertes von  $\lambda$  wäre 1 Teil  $N_2$  auf 4000 Teile A nötig, die entschieden nicht vorhanden sind. Doch können vielleicht andere in noch kleinerer Menge vorhandene Verunreinigungen für die Abweichung verantwortlich gemacht werden, so daß jedenfalls ein rein elastischer Zusammenstoß nicht ausgeschlossen ist.  $\lambda$  nimmt bei  $N_2$  rasch mit  $u$  ab, so daß für kleinere  $u$  die Verunreinigung des A durch  $N_2$  jedenfalls eine geringere Rolle spielen wird. Es sollen daher Verss. mit Geschwindigkeiten von  $4 \cdot 10^7$  cm/sek gemacht werden. (Philos. Magazine [6] 43. 593—600. März. Oxford.) BYK.

John Job Manley, *Die Verwendung von Phosphorpentoxyd, welches mit Ozon behandelt ist, als Trockenmittel.* Gelegentlich einiger Vorverss. zur Druckmessung sehr kleiner Drucke mittels MACLEOD'schem Manometer fand der Vf., daß sich  $P_2O_5$ , als Trockenmittel angewendet, sehr verschieden verhalten kann. Es ist nicht notwendig, daß das  $P_2O_5$  chemisch rein sei, sondern es genügt als Trockenmittel dann vollständig, wenn es folgende 2 Bedingungen erfüllt: Es muß frei sein von Stoffen mit meßbarem Dampfdruck, und es darf keine Verunreinigungen enthalten, welche mit W. oder Hg-Dampf unter B. gasförmiger Reaktionsprodd. reagieren. Es wurden zunächst eine Reihe von  $P_2O_5$ -Präparaten der verschiedensten Firmen auf ihre Reinheit untersucht und gefunden, daß fast alle Präparate  $P_2O_5$  enthalten; hierauf wurden die verunreinigten Proben durch Dest. in Ggw. von  $O_2$  und Pt-Schwamm gereinigt, wodurch sie sehr gut brauchbare Präparate ergaben. Noch besser erwies sich folgender Weg der Reinigung: Im dem U-Rohr, welches als Trockengefäß dienen

sollte, wurde das  $P_2O_5$  in einem lebhaften *ozonisierten* Luftstrom langsam erwärmt; bei  $300^\circ$  war die Reinigung beendet. Im ausströmenden Gas wurde die Ozonmenge bestimmt und dadurch festgestellt, bei welcher Temp. die Oxydation des als Verunreinigung enthaltenen  $P_2O_5$  erfolgt; es wurde als Beginn  $160^\circ$  gefunden; bei einem anderen Präparat setzte die Oxydation bei 3 deutlich getrennten Temp. ( $147^\circ$ ,  $197^\circ$ ,  $220^\circ$ ) ein, um sofort wieder aufzuhören. Im Anschluß an diese Verss. wurde quantitativ festgestellt, wie sich die auf verschiedenen Wegen erhaltenen  $P_2O_5$ -Präparate als Trockenmittel bewähren. Hierbei zeigte sich, daß die mit Ozon völlig oxydierten Präparate weitaus am besten wirken, indem bei Anwendung dieser Präparate ein im Gefäß hergestellter Druck wochenlang fast unverändert bleibt, während er bei Anwesenheit von  $P_2O_5$  stets zunimmt. Vf. erklärt dieses Verh. durch den Ablauf der folgenden Rk.  $2PH_3 + 3Hg = 3H_2 + Hg_3P_2$ . Das aus dem  $P_2O_5$  mit  $H_2O$  entwickelte Phosphin reagiert mit dem vorhandenen Hg-Dampf unter B. von 3 Molekülen  $H_2$  an Stelle zweier Moleküle Phosphorwasserstoff. Das feste  $Hg_3P_2$  ließ sich analytisch nachweisen. Die Richtigkeit der angeführten Rk. ist hierdurch experimentell gestützt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 331—37. März 1922. [25/11. 1921.] Oxford, Magdalen College.) MARK.

Gerald L. Wendt und Robert S. Landauer, *Dreiatomiger Wasserstoff. II.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 920; C. 1920. III. 706.) Für die Darst. des dreiatomigen Wasserstoffs, des Hyzons, sind drei neue Verf. gefunden worden: Die stille Entladung in der am besten in fl.  $NH_3$  getauchten SIEMENSSchen Ozonröhre, die TESLA-Entladung und die Aussendung von Ionen von einem durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzten Pt-Draht. Der akt. Wasserstoff wird von gewissen fein verteilten Metallen (Pt, Ni, Cu, Pb, Sb u. Cd) zers., andere Metalle (Ag, Hg, Sn, Bi, Mo, Zn, Al) sind ohne Wrkg. auf ihn. Die bei seiner Entstehung (durch elektrische Entladung) eintretende Volumverminderung wurde mittels eines besonderen App. gemessen, in dem der Druck des eingeschlossenen  $H_2$  3 cm betrug. Die Verminderung ist bei der Temp. des fl.  $NH_3$  u. des festen  $CO_2$  besonders deutlich. Die Verflüssigung des akt. Wasserstoffs erfolgt schon bei dem Kp. des  $O_2$ . Das Spektrum des Wasserstoffs zeigt bei dieser Temp. eine fortschreitende Verstärkung des sekundären Linienspektrums und eine gleichzeitige Schwächung des primären Serienspektrums. Diese Änderung rührt wahrscheinlich von der allmählichen B. von  $H_3$  her. Die früher (l. c.) mitgeteilte Vorstellung von dem Mechanismus der Entstehung des dreiatomigen Wasserstoffs wird durch diese Verss., sowie diejenigen anderer Forscher als zutreffend bestätigt. Die Formel des neuen Gases ist sehr wahrscheinlich  $H_3$ , und nicht, wie BALLY (Annual Reports of the Progress of Chemistry. Chem. Soc. London 1920) angenommen hat,  $Iso H_2$ , eine Atomart, von der HARKINS (Physical Review 15. 23; C. 1921. III. 751) meint, daß sie die Basis des Aufbaues vieler schweren Atome bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 510 bis 521. März 1922. [28/11. 1921.] Chicago [Ill.], KENT Lab. der Univ. von Chicago.) BÖTTGER.

Albert Cherbury David Rivett, *Das quaternäre System Ammoniumchlorid-Natriumsulfat-Ammoniumsulfat-Natriumchlorid-Wasser.* Die folgenden Verss. wurden angestellt, um die günstigsten Bedingungen für die Darst. von  $NH_4Cl$  aus  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NaCl$  in wss. Lsg. zu fixieren. Es wurde daher das oben angeführte quaternäre System untersucht. Für die graphische Darst. wurde die Pyramidenmethode gewählt; der Scheitel bedeutet reines W., jeder der 4 Eckpunkte der Basis eine der 4 Komponenten. Das zu untersuchende Substanzgemenge wurde in eine verschließbare Flasche gebracht, die knapp unter die gewünschte Temp. erwärmt, verschlossen und dann in einem Thermostaten bei der Versuchstemp. mehrere Stunden geschüttelt wurde, sodaß das Gleichgewicht sicher erreicht war. Dann wurde absetzen gelassen und von der überstehenden Fl. durch ein Wollfilter eine bestimmte Menge

herauspipettiert. Das Cl-Ion wurde nach VOLHARDT, das Sulfation als Ba-Sulfat, das Ammoniumion nach KJELDAL und Na aus der Differenz bestimmt. Die Dampfphase wurde in allen Fällen vernachlässigt, das System also als kondensiertes behandelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tafeln tabellarisch und nach der Pyramidenarst. graphisch wiedergegeben. Die Beobachtungen wurden bei 80, 60, 40, 25 und 0° durchgeführt. Es wurden mehrere Hydrate von Doppelsalzen gefunden, so das Hydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welches von 59,3° abwärts beständig ist, dann das „Dekahydrat“, welches bei 32,3° auftritt:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . (Journ. Chem. Soc. London 121. 379—393. März [6/2.] Melbourne, Univ.) MARK.

D. Sidersky, *Untersuchung über die Löslichkeit des kristallisierten Strontiumhydroxyds*. Die Unters. sind bereits früher in SCHEIBLERS Laboratorium ausgeführt worden, gelangen aber erst jetzt in ihrem Gesamtgehalt zur Veröffentlichung. Es ist die Löslichkeit des  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in W. und in Zuckerlsg. festgestellt worden; die Ergebnisse sind in 2 Schaubildern und 4 Tabellen zusammengefaßt. SrO wurde aus westfälischem Strontianit durch Glühen im Gasofen gewonnen; es wurde mit sd. W. gelöscht u. die M. k. filtriert. Nach dem Abkühlen kristallisierte das Hydroxyd aus; es wurde zur völligen Reinigung noch dreimal umkristallisiert. Zur Best. der Löslichkeit in W. wurde derart verfahren, daß 1. W. mit einem großen Überschusse des Hydroxyds versehen und dann die M. auf die gewünschte Temp. gebracht wurde, und daß 2. das Hydroxyd in wärmerem W. gel. und dann die Lsg. auf die gewünschte Temp. abgekühlt wurde. In beiden Fällen wurden bei der gewünschten Temp. gesätt. Lsgg. erhalten. Der Gehalt an Hydroxyd wurde durch Titration mit n. HCl und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Zur Best. der Löslichkeit in Zuckerlsgg. wurden 6 verschiedene Zuckerlsgg. (20, 50, 100, 150, 200 u. 250 g in 1 l) und Temp. von 3, 15, 24 u. 40° verwendet. Da sich infolge des Wassergehaltes des Hydroxyds die Konz. der Zuckerlsgg. änderten, so mußte jeweils neben dem Gehalte an SrO auch der Gehalt an Zucker bestimmt werden. Es zeigte sich, daß die Menge des gel. Hydroxyds in einem arithmetischen Verhältnisse proportional der Menge des gel. Zuckers ist. Bezeichnet P die Gewichts-% der Lsg. an Zucker und S die Menge des gel. Hydroxyds, so bestehen die Gleichungen:

$$\text{Für die Temp. von } 3^\circ \dots\dots\dots \text{S} = 0,37 + 0,085 \text{ P}$$

$$\text{„ „ „ „ } 15^\circ \dots\dots\dots \text{S} = 0,56 + 0,091 \text{ P}$$

$$\text{„ „ „ „ } 24^\circ \dots\dots\dots \text{S} = 0,77 + 0,133 \text{ P}$$

$$\text{„ „ „ „ } 40^\circ \dots\dots\dots \text{S} = 1,47 + 0,207 \text{ P}$$

(Bull. Assoc. Chimistes de Suer. et Dist. 39. 167—77. November 1921.) RÜHLE.

A. Smits und C. J. de Gruyter, *Das elektromotorische Verhalten des Aluminiums*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 747; C. 1921. III. 1109.) Es wird der Einfluß von Hg-Salzen auf das Potential von Al gegen eine Al-salzlsg. untersucht. Um den Einfluß des Luftsauerstoffes zu eliminieren, wird unter N gearbeitet. Das Potential des Al gegen seine Salzlsg. wird zunächst bei Zusatz von wenig Hg-Salz weniger negativ, erreicht ein Minimum, wird dann sehr stark negativ, erreicht ein Maximum und nähert sich dann dem Potential Al- gegen Hg-salzlsg. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß eine Al-Elektrode in wss.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  hineinragte und  $\text{HgCl}_2$  hinzugefügt wurde. Die Resultate sind in Kurven dargestellt; welche durch photographische Registrierung erhalten wurden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 72—76. 5/8. [8/5.] 1921. Amsterdam, Lab. d. Univ. für allg. u. anorg. Chemie.) MA.

Malcolm Percival Applebey und Sidney Herbert Wilkes, *Das System Eisenoxyd-Schwefelsäurewasser*. Vf. stellen fest, daß in den Ergebnissen der einschlägigen Arbeiten eine Diskrepanz bzgl. der Existenz von Hydraten bestehen bleibt. Als Eisensulfate wurden während der Verss. zwei verschiedene Präparate

verwendet; das eine von DE HAEN bezogene entsprach der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot \text{O}_3\text{SO}_3 \cdot 7 \cdot 76\text{H}_2\text{O}$ , während das zweite, von Mssrs. GRIFFIN erhaltene äußerlich sehr ähnliche Prod. die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 06\text{SO}_3 \cdot 7 \cdot 55\text{H}_2\text{O}$  besaß. Große Schwierigkeiten machte die Bereitung eines reinen Eisenoxydes zur Verfolgung des basischen Teils des Systems, da sich gefälltes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nicht kristallisiert erhalten läßt. Die Darst. gelang schließlich durch Ausfällen von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus sehr konz. Lsg. und langem Stehenlassen am Wasserbad, wobei sich der Nd. in krytallinischer Form bildet und mit reinem W. gewaschen werden kann, ohne in Lsg. zu gehen. Doch muß man auch nach dieser Methode sehr rasch arbeiten, da sonst leicht der kolloidale Charakter zurückkehrt. Die Bestat. wurden in Rührflaschen mit Hg-Dichtung bei 18 und 25° ausgeführt, wobei die Temp. auf 0,02° konstant gehalten werden konnte. Vf. fanden: Bei einer  $\text{SO}_3$ -Konz. von 32% bei 18°, bzw. 32,2% bei 25° ist die feste Phase ein saures Sulfat, welches auf eine Tonplatte gebracht ein feines, weißes in W. ll. Pulver darstellt, das nur schwach hydrolysiert. Die Löslichkeit dieses Salzes nimmt mit wachsender  $\text{SO}_3$ -Konz. sehr schnell ab und ist bei 38%  $\text{SO}_3$  völlig geschwunden. Die Zus. ist  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 4\text{SO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ . Wenn die  $\text{SO}_3$  Konz. bei 18° zwischen 29,64 und 31,88% bzw. bei 25° zwischen 30 und 32% gehalten wird, ist die feste Phase ein n. Sulfat von der Zus.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . Es ist ein lichtbraunes, in W. sl. Pulver, dessen Existenzbereich bei 25° etwas größer ist als bei 18°. Bei 18° wurden auch die eutektischen Punkte normal-basisch und normal-sauer gefunden. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten wurde gefunden, daß bei 18 und 25° auf der basischen Seite sich die Zus. der festen Phase kontinuierlich mit der der fl. ändert, so daß eine sichere Feststellung eines basischen Salzes sehr schwer erscheint. Immerhin läßt sich bei 25° eine Andeutung für eine Verb.  $5[\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3], 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit sehr geringem Existenzbereich finden, welches merkwürdigerweise wasserfrei ist. Bei 18° bildet sich diese Verb. sicher nicht. (Journ. Chem. Soc. London 121. 337—47. März. [2/2.] Oxford, Anorg. Chem. Lab.)

MARK.

E. Berger und G. Crut, *Über das Gleichgewicht der Reduktion des Nickelchlorids durch Wasserstoff*. Vf. untersucht das Gleichgewicht  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{HCl}$ . Da das System divariant ist, so ist der Prozentgehalt  $\alpha$  von HCl in der Dampfphase eine Funktion sowohl vom Druck wie der Temp.  $T$ . Die Bestat. von  $\alpha$  als Funktion dieser beiden Variablen wurden im allgemeinen unter Ausgehen von der linken Seite der Gleichung gemacht. Dabei wird die Reaktionsgeschwindigkeit größer als bei der inversen Rk., so daß man schneller zu einem Gleichgewicht kommt. Die Reversibilität des Vorganges ist vollkommen. Falsche Gleichgewichte treten nicht auf; man kommt von beiden Seiten zu den gleichen Werten. Nimmt man die Reaktionswärme zu  $-30700$  cal. bei 15° an und die NERNSTschen Koeffizienten für die Temp.-Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen der idealen Gase, so kommt man für das Gleichgewicht zu folgender numerischen Gleichung:

$$\frac{29642}{4571 \cdot T} - 1,75 \log T - \frac{0,006}{4,571} \cdot T^2 + \log p + \log \frac{\alpha^2}{100 - \alpha} = K.$$

Dabei hat die Konstante  $K$  nach Verss. des Vfs. den Wert 5,93. Er zeigt, daß die Abweichungen von der Formel für verschiedene  $p$  und  $T$  von der Größenordnung der Versuchsfehler sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 977—79. 21/11. 1921\*.)

BYK.

Richard Gans, *Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen“ von Richard Gans und Ramón G. Loyarte und die Priorität Arkadiews*. (Vgl. ARKADIEW, Ann. der Physik [4] 66. 130; C. 1922. I. 248.) Vf. erkennt die Priorität ARKADIEWs bzgl. des Begriffes der magnetischen Leitfähigkeit an. (Ann. der Physik [4] 66. 429—35. 7/2. 1922. [18/11. 1921.] La Plata, Inst. de Física.)

BYK.

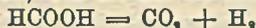
Léon Guillet, *Über die thermische Behandlung gewisser komplexer Aluminiumlegierungen.* (Vgl. GUILLET, DURAND und GALIBOURG, C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 508; C. 1920. I. 108.) Vf. sucht in dieser Mitteilung festzustellen, wie die früher untersuchten Härteeigenschaften des *Duraluminiums* von der Zus. dieser Legierung abhängen. Das gewöhnliche Duraluminium besteht aus 3,5% Cu, 0,50% Mg, 0,50% Mn, 0,5% Si, 0,5% Fe und im übrigen aus Al. Si und Fe sind durch das Al hineingebrachte Verunreinigungen. Vf. hat jetzt insbesondere die binären Legierungen Al-Cu, Al-Si, die ternären Al-Si-Cu, Al-Mg-Si und die quaternäre Al-Mg-Cu-Si studiert. Die Legierungen wurden geschmiedet, bei steigenden Tempp. abgeschreckt und in verschiedener Weise angelassen. Die Unterss. wurden mikrographisch ergänzt. Si, Mg und Cu müssen gleichzeitig zugegen sein, um die charakteristischen Eigenschaften des Duraluminiums zu erzielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 979—982. 21/11. 1921.\*) BYK.

## D. Organische Chemie.

J. A. Christiansen, *Reaktion zwischen Methylalkohol und Wasser und einige verwandte Reaktionen.* (Vgl. auch Holl. P. 5710; C. 1921. IV. 708.) Vf. stellte fest, daß die Rk.  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ , ohne bemerkenswerte Nebenrkk. verläuft, wenn ein entsprechendes Dampfgemisch beider Substanzen bei ca. 250° durch fein verteiltes Cu geleitet wird. Nur Spuren von freier Ameisensäure und CO wurden gefunden und das Verhältnis  $\text{CO}_2 : \text{H}_2$  zu genau 1 : 3 ermittelt. Ebenso vollzieht sich bei ca. 235° mit fein verteiltem Cu als Katalysator die Rk.:

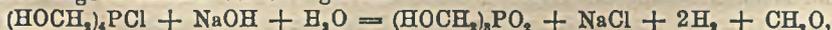


wobei aber ein Teil des Wasserstoffs zur Red. des Formaldehyds verbraucht werden wird. Zu bemerken ist hierzu, daß die mit Cu katalysierte Rk.:



unter B. eines Überschusses an  $\text{CO}_2$ , vermutlich wegen der Red. der Ameisensäure, verläuft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1670—72. Juli. [19/3.] 1921. Kopenhagen, Univ.) BEHRLE.

Alfred Hoffman, *Die Wirkung von Phosphorwasserstoff auf Formaldehyd.* (Vgl. MESSINGER u. ENGELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 325 [1888].)  $\text{PH}_3$ , aus Al-Phosphid mit k. W. hergestellt, entzündet sich nicht spontan bei Zimmertemp., gibt aber bei 80° kleine Explosionen im App. Eine Mischung von 90 ccm 40%ig. Formaldehydsg. und 40 ccm HCl (1,2) wurde nach Verdrängung der Luft auf 80° erhitzt unter Einleiten einer Menge  $\text{PH}_3$ , die aus 10 Portionen von (aus je 4 g Al und 2 g P erhaltenem) Aluminiumphosphid entwickelt war. Reaktionsdauer 2 Tage. Rohausbeute 50 g einer weißen, körnigen M., die aus Eg. flache, essigsäurehaltige Nadeln gibt, welche im h. Luftstrom bei 100° getrocknet, die Zus.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{ClP} = (\text{HOCH}_2)_4\text{PCl}$  eines *Tetraoxymethylphosphoniumchlorids* haben. F. 151°, ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wl. in h. Chlf., unl. in Ä. Gibt mit Acetylchlorid und Acetanhydrid ölige Prodd. Sehr beständig gegen h. W. und verd. Säuren, reduziert k.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., wird leicht durch konz.  $\text{HNO}_3$  oxydiert. Spaltet mit h. NaOH-Lsg. 4 Atome H ab, wobei ein leichter  $\text{CH}_3\text{OH}$  Geruch zu bemerken war. Nach Ansäuern mit HCl und Dest. zur Trockne geht ein halbes Mol. Ameisensäure über. Der Rückstand, der leichter zu isolieren ist, wenn die Zers. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durchgeführt war, ist ein dicker, farbloser, nicht krystallisierender Sirup. Nach der Ausbeute und Analyse stellt er wahrscheinlich die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{P} = (\text{HOCH}_2)_4\text{PO}_2$  dar. Die Rk. dürfte folgendermaßen vor sich gehen:



wobei der Formaldehyd mit NaOH unter B. je eines halben Mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  und HCOOH reagiert. Die sirupöse Verb. ist schwer oxydierbar mit  $\text{HNO}_3$ , hat schwache saure Eigenschaften, gibt z. B. mit  $\text{BaCO}_3$  ein Salz, das beim Eindampfen der Lsg.

hydrolysiert wird. Nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht ein *Tribenzoylderivat*,  $(C_6H_5CO \cdot CH_2)_3PO_2$ . Aus  $CH_3OH$  feine Nadeln, F.  $111^\circ$ , ll. in h.  $CH_3OH$ , unl. in W.  $CaCO_3$ , zugegeben zu der wss. Lsg. des Tetraoxymethylphosphoniumchlorids, entwickelt  $CO_2$ ; beim Erhitzen spaltet sich  $H_2$  ab und ein Mol. Formaldehyd destilliert über. Daneben entsteht ein unangenehmer Geruch, vielleicht von Trioxymethylphosphin. Verd.  $NH_3$ -Lsg. wirkt auf das Phosphoniumchlorid wie verd. Alkali, konzentriertere Lsgg. in Ggw. von  $NH_4Cl$  und eines neutralen Carbonats oder Bicarbonats geben fast quantitativ einen geronnenen, etwas faserigen, weißen, sehr voluminösen Nd., unl. in allen Lösungsm., von hohem Mol.-Gew. und wechselnder Zus., dessen Konst. noch zu erforschen bleibt. Aus dem Filtrat seiner Darst. konnte Hexamethylenetetramin isoliert werden. Anilin gibt mit dem Phosphoniumchlorid einen ähnlichen Nd., Harnstoff nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1684—88. Juli [18/4.] 1921. Kew Gardens [N. Y.] BEHRLE.

L. C. JACKSON, *Die dielektrischen Konstanten einiger Ester bei tiefen Temperaturen*. DRUDE hat (Ztschr. f. physik. Ch. 23. 267. [1897.]) gezeigt, daß in den homologen Reihen der Ameisensäure- und Essigsäure-Ester bei gewöhnlicher Temp. die DE. von Glied zu Glied nahezu in gleichem Verhältnis abnehmen und daß für entsprechende Reihenglieder bei den beiden Arten von Estern eine merkliche, auf den Säurerest zurückführbare Differenz besteht. Vf. hat für die gleichen Substanzen die DE. nunmehr bei der Temp. der fl. Luft, etwa  $80^\circ K.$ , bestimmt, um die Änderung dieser Gesetzmäßigkeiten mit der Temp. zu ermitteln. Eine allzu große Genauigkeit nimmt er für seine Werte nicht in Anspruch. Die DE. wurden nach folgendem Prinzip bestimmt. Die Oscillationsdauer eines elektrischen Schwingungskreises mit der Kapazität  $C$  und der Induktanz  $L$  ist  $T = 2\pi/\sqrt{LC}$ . Wird mit dem ersten ein zweiter Kondensator parallel geschaltet und der zweite so reduziert, daß die Frequenz des Schwingungskreises die gleiche wird wie in Abwesenheit des zweiten Kondensators, und zwar einmal bei Füllung des letzteren mit Luft, das andere Mal bei Füllung mit dem fraglichen Dielektrikum, so gibt das Verhältnis der Beträge, um die der erste Kondensator in beiden Fällen reduziert werden muß, die DE. der Substanz. Untersucht wurden nach dieser Methode *Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-Formiat* und die entsprechenden *Acetate*. Trotz sorgfältiger Reinigung durch Fraktionieren, Waschen, Trocknen und Wiederdestillieren blieb bei den niedrigeren Estern, d. h. bei allen mit Ausnahme der Butylester, ein so großes Leitvermögen zurück, daß die Methode bei gewöhnlicher Temp. unanwendbar gewesen wäre. Bei der Temp. der fl. Luft konnte man sie indes wegen der mit der Temperaturabnahme verbundenen Verminderung des Leitvermögens bei allen Estern gebrauchen. Vf. nimmt an, daß das restierende Leitvermögen dem Ester selbst, nicht irgend einer Verunreinigung zukommt, weil es innerhalb der homologen Reihen einen regelmäßigen Gang zeigt. Im Mittel einer größeren Versuchsreihe wurden die folgenden DE. bei etwa  $80^\circ K.$  erhalten, wobei diejenigen bei Zimmertemp. in Klammern beigesetzt sind. Methylformiat 2,56 (8,87), Aethylformiat 2,40 (8,27), n-Propylformiat 2,39 (7,72), n-Butylformiat 2,43, Methylacetat 2,58 (7,03), Aethylacetat 2,48 (5,85), n-Propylacetat 2,42 (5,65), n-Butylacetat 2,41 (5,00). Die Oscillationsfrequenz war dabei stets von der Größenordnung von  $4,7 \cdot 10^6$  per Sekunde. Danach sind die DE. bei  $80^\circ K.$  regelmäßig weit niedriger als bei gewöhnlicher Temp. Dies rührt aber nur daher, daß bei der Temp. der fl. Luft die Ester fest sind; denn eine Temperaturerniedrigung bedingt, solange damit keine Änderung des Aggregatzustandes verbunden ist, keine Verkleinerung, sondern vielmehr eine Erhöhung der DE. Dies wurde im einzelnen bei n-Butylacetat gezeigt, bei dem die Methode, wie erwähnt, die Best. der DE. auch bei höheren Temp. gestattet. Hier wurde die Temp.  $290^\circ K.$  durch Luft,  $273^\circ$  durch Eis,  $264,5$ — $258,7^\circ$  durch eine Kältemischung,  $200,5^\circ$  durch feste  $CO_2$  und Ae., 77,6

durch fl. Luft erzeugt. Der F. des Esters wurde bei dieser Gelegenheit zu  $-77.9^{\circ}$  C. bestimmt. Die DE. steigt von 5,95 bei  $292^{\circ}$  K. auf 6,965 bei  $195,1^{\circ}$  K., d. h. dem F., linear an. Während der Erstarrung fällt die DE. plötzlich auf 2,395, und schließlich tritt wieder eine kleine Erhöhung auf 2,341 bei  $80^{\circ}$  K. auf. Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob beim F. eine scharfe Diskontinuität der DE. eintritt oder ein sehr schneller Abfall über einen endlichen Temperaturbereich. Vf. hält das erstere für wahrscheinlicher. Der Unterschied der DE. in der Reihe der Formiate und Acetate, wie er bei gewöhnlicher Temp. besteht, verschwindet merklich bei der Temp. der fl. Luft. Das konstante Verhältnis der DE. zwischen einem Reihenglied und dem nächstfolgenden, wie man es bei gewöhnlicher Temp. antrifft, besteht nicht mehr bei  $80^{\circ}$  K. (Philos. Magazine [6.] 43. 481—89. März. Leiden, Physikal. Univ.-Lab.)

BYK.

R. Stoermer und E. Robert, *Über das Verhalten der Crotonsäure im ultravioletten Licht.* (II.) (I. vgl. STOERMER und STOCKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1786; C. 1914. II. 210.) Da mit Hilfe der SCHOTT'schen Uviollampe sich Crotonsäure nicht mit Sicherheit in *i*-Crotonsäure umlagern läßt, wurden Verss. mit der HERÄUS'schen Quarzlampe durchgeführt, die die Ionisation zu einem kleinen Teil gelingen ließen. Die Ausbeute an *i*-Säure wurde durch die Überführung in das leicht isolierbare Amid bestimmt. Es machte sich störend geltend, daß in den benutzten indifferenten Lösungsm., am wenigsten noch in Toluol, starke Verharzung eintrat, während bei Verwendung von Crotonsäureester erhebliche Verluste durch dessen Verdampfen entstanden. — Bei Belichtung mit ultraviolettem Licht ließen sich Anilin und  $NH_3$  mit größter Leichtigkeit an die Doppelbindung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren addieren. Mit Crotonsäure und Anilin ergab sich neben wenig Croton- und *i*-Crotonsäureanilid vor allem  $\beta$ -Anilinobuttersäure und etwas Anilinobuttersäureanilid, bei der Umsetzung mit Ammoniak hauptsächlich  $\beta$ -Aminobuttersäure und Iminobuttersäure neben sehr wenig Crotonsäureamid. Gegenüber der Ansicht von AUTENRIETH und PRETZELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1263; C. 1903. I. 1219.), daß sich bei der Rk. von Crotonsäure und Anilin erst das Crotonsäureanilid bildet, wonach erst die Anlagerung von Anilin an die Doppelbindung stattfindet, vertreten Vf. die Auffassung, daß hinsichtlich des Bildungsmechanismus kein großer Unterschied besteht, sondern daß gleichzeitig  $\beta$ -Anilinobuttersäure und Crotonsäureanilid sich bilden — ersteres als Hauptrk. —, die dann durch Anilin bzw. durch die Belichtung weiterhin  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid und *i*-Crotonsäureanilid ergeben. Da die  $\beta$ -Anilinobuttersäure hierbei niemals krystallinisch erhalten wurde, scheint es zweifelhaft, ob die von BALBIANO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 313) beschriebene  $\beta$ -Anilinobuttersäure wirklich diesen Körper darstellt. Im Vakuum zerfällt diese Säure in Anilin und Crotonsäure. Auf Grund direkter Anilidbildung durch ultraviolettes Licht bei anderen Säuren wird angenommen, daß die Anilide bei obiger Rk. primär und nicht erst bei der Dest. des Gemisches entstehen. Zur Trennung der *allo*-Crotonsäure von der stabilen Säure sind die Anilide nicht geeignet, weshalb hierbei die Amide zur Anwendung kommen.

Versuche. Das Maximum der Umlagerung von Crotonsäureamid in *i*-Crotonsäureamid wurde mit der Quarzquecksilberlampe von HERÄUS schon nach 2tägiger Belichtung erreicht (ca. 40%). Längere Belichtung erhöhte die Ausbeute nicht, besonders da hier stärkere Verharzung eintrat als bei der Uviollampe. Mit Bzl. ließ sich das *allo*-Amid, F.  $102^{\circ}$ , leicht isolieren. — Die Umlagerung der Crotonsäure wurde am besten in Toluol vorgenommen. Die Lsg. in Quarzgläsern wurde 10—11 Tage lang aus einer Entfernung von ca. 10 cm belichtet. Dann wurde mit  $NaOC_2H_5$  genau neutralisiert, vom rein weißen Crotonat abgesogen, angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ä.-Auszug enthielt die Hauptmenge der *i*-Crotonsäure, die noch um die aus dem Crotonat durch Ausziehen mit A. erhaltene vermehrt

werden konnte. Sie sd. bei 20 mm bei 72—76° (MICHAEL, Journ. f. prakt. Ch. [2.] 46. 245 gibt für *i*-Crotonsäure Kp.<sub>18</sub> 76°) und wurde außerdem durch Überführen in das Amid vom F. 102°, Blättchen, identifiziert. Ausbeute 2,45 g *allo*-Amid aus 100 g Crotonsäure. — *Vinylelessigsäure*, Kp.<sub>18</sub> 73—74° und deren *Amid*, F. 73°, große glänzende, fettig aussehende Blätter, wurden dargestellt, um sich durch Vergleich zu vergewissern, daß bei der Belichtung von Crotonsäure nicht auch diese Säure sich bildet. — 10 g Crotonsäure und 20 g *Anilin* in Bzl., 3 Tage an der Quarzlampe belichtet, färben sich tiefbraun. Abdunsten des Bzl., Durchschütteln mit Sodalsg. und Ausäthern ergab ein Prod., das aus viel *Anilin* und 2 g einer viel höher sd. Substanz bestand. Mit HCl behandelt, ging diese über in das *Hydrochlorid des β-Anilinobuttersäureanilids*, F. 212—213°. Die Sodalsg. hinterließ nach Ansäuern mit HCl, Eindampfen und Ausziehen mit A. einen Rückstand, unl. in Ä. und Bzl., l. in W., der das *Hydrochlorid des β-Anilinobuttersäureäthylesters*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, HCl, F. 173°, darstellte. Es schmeckt brennend scharf, und sein Staub reizt außerordentlich zum Niesen. Der *freie Ester*, ein schwach gelbliches Öl, Kp.<sub>18</sub> 154—156°, war nicht zum Krystallisieren zu bringen. — *β-Anilinobuttersäure*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Aus dem Äthylester. Ll. in W. und A., wl. in Ä. Auffallend leicht veresterbar. Konnte, auch über das Bleisalz, nicht krystallinisch erhalten werden. Zerfällt bei der Dest. im Vakuum in *Anilin* und *Crotonsäure*. Hierbei wurde aus einem belichteten *Anilin-Crotonsäure-Gemisch* (1:1) auch *Crotonsäureanilid*, F. 118°, erhalten wie auch in den Krystallisationsmutterlaugen dieses Anilids etwas *i-Crotonsäureanilid*. — *Crotonsäureanilid* neigt beim Belichten stark zur Verharzung. In Bzl. 2—4 Tage ultravioletten Strahlen ausgesetzt, ergibt es nach Verdunsten des Bzl. einen von Krystallen durchsetzten, gelbbraunen Rückstand, der aus verd. A. fraktioniert krystallisiert wurde. Die Hauptmenge war unverändertes Anilid, F. 118°, dann kamen Anteile vom F. 76—98°. Diese zeigten bei der Dest. im Vakuum Kp.<sub>0,5</sub> 89—92°, erstarrten farblos, F. 90°. Die Analyse stimmt auf C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON, die stereoisomeren Anilide scheinen also hartnäckige Mischkrystalle zu bilden. — *Acrylsäure* mit *Anilin* in Toluollsg. 3 Tage belichtet gibt etwas *β-Anilinopropionsäureanilid*, aus HCl-Lsg. + Alkali perlmutterglänzende Schüppchen, F. 95°; und in der Hauptsache *β-Anilinopropionsäure*. Da sie nicht in festem Zustand erhalten werden konnte, wurde sie als *Äthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>30</sub> 185—186°, isoliert. Hellgelbes Öl, gibt mit HNO<sub>2</sub> den öligen Nitrosoanilinopropionester. — *Hydrochlorid des β-Anilinopropionsäureäthylesters*, F. ca. 64°, an der Luft zerfließlich. — *p-Toluidin* mit *Crotonsäure* belichtet ging über in nicht krystallisierende *β-p-Toluidinopropionsäure*, isoliert aus dem *Äthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>30</sub> 186—188°. Liefert schwer ein schlecht krystallisierendes Hydrochlorid, leicht eine ölige Nitroverb. — *Ammoniak* im Überschuß in konz. wss. Lsg. mit *Crotonsäure* belichtet, ergab zuweilen ein Sublimat von *Crotonsäureamid*, F. 159°, in der Hauptsache ein zähes Öl. Da Abdampfen mit A. ohne Einfluß blieb, wurde der Sirup in CH<sub>3</sub>OH mit HCl behandelt, wobei neben wenig Iminobuttersäureester viel *Aminobuttersäuremethylester*, Kp.<sub>30</sub> 59—60°, entstand. Letzterer wurde verseift zu *β-Aminobuttersäure*, aus A. weiße Kryställchen vom F. 186—187°. Ein anderesmal wurde das Gemisch der Aminosäuren mit A. verestert, wobei etwa zu gleichen Teilen der *β-Aminobuttersäureäthylester* (Kp.<sub>30</sub> 65—67°) und *Iminobuttersäurediäthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, (Kp.<sub>31</sub> 159—160°) gewonnen wurden. Letzterer bildet eine in W. kaum l. Nitroverb. — *Basisches Bleisalz der β-Aminobuttersäure* CH<sub>3</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·O·Pb·OH = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NPb. Aus der Säure mit PbO; F. unscharf bei 193—197°. — 24 std. Belichten äquimolekularer Mengen von *Anilin* mit *Essigsäure* ergab fast quantitativ *Acetanilid*, mit *Propionsäure* <sup>2</sup>/<sub>10</sub> der Theorie *Propionanilid*, mit *Benzoessäure* aber erheblich weniger *Benzanilid*. Daß dies lediglich auf der Einw. der ultravioletten Strahlen beruht und

nicht auf dem Einfluß der Lampentemp., wurde dadurch sichergestellt, daß Erhitzen von Anilin und Eg. im Ölbad während 24 Stdn. nur 2—3% Acetanilid bildete. — Die Belichtung von *Ammoniumacetat* führte zu etwa 5,3% *Acetamid*, von *Ammoniumbenzoat* in konz. ammoniakal. Lsg. zu noch geringerer Menge *Benzamid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1030—1040. 8/4. [25/2.] Rostock, Chem. Inst.) BEHRLE.

Carl L. A. Schmidt, *Eine Methode zur Darstellung von Cystin*. Menschenhaar oder Wolle, die durch Gasolin entfettet wurden, werden mit dem doppelten Gewicht konz. HCl bei 100° hydrolysiert bis zu ganz schwacher oder negativer Biuretrk. Es dauert ungefähr 12 Stdn., längeres Erhitzen ist unzweckmäßig, weil dadurch das Cystin teilweise zerstört wird. Die Hauptmenge der Fl. wird durch Dest. im Vakuum bei 60—70° entfernt, dann wird mit W. bis zum ursprünglichen Volum verd. und eine dicke Aufschwemmung von Kalk langsam bis zur schokoladenbraunen Farbe zugegeben, wobei eine Erhöhung der Temp. zu vermeiden ist. Dann Filtrieren und Waschen mit W. Das Filtrat muß leicht braun gefärbt und klar sein. Es wird teilweise mit HCl neutralisiert, dann mit Essigsäure angesäuert. Beim Stehen im Eisschrank scheidet sich über Nacht rohes Cystin aus. Es wird abfiltriert und in möglichst wenig 5%ig. HCl gel., mit Tierkohle entfärbt und wieder gefällt dadurch, daß Na-Acetat zu der h. Lsg. zugegeben wird, bis sie gegen Kongo nicht mehr sauer reagiert. Abfiltrieren und Waschen mit h. W. zur vollständigen Entfernung des Tyrosins. Ausbeute 6,3%. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 50—52. 1921. Berkeley, Univ. of California.) FELIX.\*\*

Marcel Godchot und Pierre Brun, *Über einige Derivate des Suberons*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 688; C. 1921. III. 301.) *Calciumhydrür* wirkt auf *Suberon* ein unter B. von *Cycloheptylidencycloheptanon*,  $C_7H_{12}:C_7H_{10}O$ . Schwach mentholartig riechendes Öl vom Kp.<sub>s</sub> 143—45°, D.<sup>14</sup> 0,9936,  $n_D^{14} = 1,5144$ , Mol.-Refr. 62,45 (ber. 62,11). Durch Red. mit Na und A. entsteht *Cycloheptylcycloheptanol*,  $C_7H_{14}-C_7H_{12}OH$ , vom Kp.<sub>90</sub> 158—61°, D.<sup>13</sup> 0,9908,  $n_D^{13} = 1,5133$ , Mol.-Refr. 63,74 (ber. 63,86). Das *Phenylurethan* des Alkohols konnte nicht erhalten werden, ebenso wenig das *Semicarbazon* des intermediär entstehenden entsprechenden Ketons. Dagegen konnte der *Allophansäureester*,  $C_{14}H_{22}OCONHCONH_2$ , dargestellt werden; er krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 183°. — Mit Br in  $CCl_4$  reagiert Suberon unter B. eines *Dibromsuberons* der nebenstehenden Formel, das aus Lg. in langen Nadeln vom F. 68° krystallisiert. Es ist auch im Licht sehr beständig. Durch Behandlung mit verd. NaOH in der Kälte geht es in eine sirupöse Substanz über, die in den gebräuchlichen Lösungsm. ll. ist, sich bei der Dest. im Vakuum zers. u. FEHLING'sche Lsg. reduziert. Sie enthält also wahrscheinlich das entsprechende *Ketocycloheptandiol*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 618—20. 27,2.\*) OHLE.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil IX. *Diazoaminoverbindungen von Arsanilsäure und ihren Derivaten*. (VIII. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1834; C. 1920. I. 622.) Vff. stellten Diazoamino- und Azoderivate der Arsanilsäure zur Verwendung gegen experimentelle Trypanosomiasis her, gaben die Unterss. dann aber wegen der Unbeständigkeit der Diazoaminoverbb. und einiger nachteiliger Giftwrkkgg. beider Gruppen wieder auf. Sie kuppelten die diazotierte Arsanilsäure mit Dialkylaminen, einfachen Arylaminen, Aminobenzoesäuren, Arylglycinen und Aminophenoxyessigsäuren. Bei den Dialkylaminen und primären Alkylaminen genügte das bekannte Kupplungsverf., die Rk. wurde in neutraler oder in Eg.-Lsg. durchgeführt. In einigen Fällen wurde die Aminokomponente diazotiert und Arsanilsäure zugefügt. Die aromatischen Aminosäuren mußten teilweise in Form der Ester gekuppelt werden, aus denen die gewünschten Prodd. durch Verseifung gewonnen wurden. Die Diazoaminoverbb. aus den Dialkylaminen und den meisten aromatischen Aminoverbb. liefern krystallinische

Säuren und Na-Salze, erstere mit bestimmtem Zersetzungspunkt, wl. in den gewöhnlichen Lösungsm., letztere sind mehr oder weniger gelb l. in W. und geben Ndd. mit Schwermetallsalzen. Die Säuren sind in saurer Lsg. unbeständig und zeigen beim Erwärmen N-Entw.

Experimentelles. *Arsanilsäure* in wss. HCl wurde bei 5° mit NaNO<sub>2</sub> diazotiert und die Lsg. vor dem Kuppeln neutralisiert. Hatte die Aminokomponente keine saure Gruppe, so genügte Eg., um die Diazaminoarsinsäure aus dem Na-Salz freizumachen, andernfalls mußte zu den gekühlten Lsgg. HCl bis zur sauren Rk. auf Kongorot gegeben werden. Es empfahl sich, in ziemlich verd. Lsgg. zu arbeiten, außer bei den aliphatischen Aminen.

*Diazaminoverbindungen aus Arsanilsäure und aliphatischen Aminen.* *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-dimethylamin*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>AsC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N : N·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus A. orangefarbene Spieße, die bei 182° sich aufblähen. Swl. in k. A., l. in CH<sub>3</sub>OH, zers. sich in sd. W. unter N-Entw. — *Na-Salz*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa, 5H<sub>2</sub>O. Aus 85%ig. A. glänzende lachsfarbene Plättchen, ll. in W. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-diäthylamin*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As. Fläche, weißliche Nadeln, erweichen langsam und schwärzen sich über 120°, Zers. bei ca. 195–200°. Ll. in CH<sub>3</sub>OH und Eg. — *Na-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa. Aus 85%ig. A. Rosetten weißlicher Nadeln. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-piperidin*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As. Blaßgraue Kügelchen und Rosetten von mkr. Plättchen, F. 162–163° unter Aufschäumen. L. in CH<sub>3</sub>OH und A. — *Na-Salz*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa, 5H<sub>2</sub>O. Graue winzige Plättchen aus 85%ig. A. — *Dinatriumsalz des Bisdiazobenzol-(4-arsinsäure)-pentamethylentetramins*, C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>As<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O. Aus 8,7 g diazotierter Arsanilsäure + Natriumacetatlg. und 3 g Hexamethylentetramin. Die Kupplung erfolgte schnell unter Abspaltung von Formaldehyd und 8 g des Salzes krystallisierten aus. Aus W. schimmernde Plättchen. Daraus mit Eg. die *freie Säure*, C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, mkr. Plättchen. Unl. in neutralen Lösungsm. Zers. bei 210–212°. Löst sich langsam in sd. W. unter N-Entw., schnelle Zers. auf Zugabe von Säure unter Formaldehydgeruch.

*Diazaminoverbindungen aus Arsanilsäure und einfacheren aromatischen Aminen.* *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-anilins*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa, 4H<sub>2</sub>O. Aus 85%ig. A. winzige orangefarbene Plättchen und flache Nadeln, ll. in W. Daraus die *freie Säure*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As. Bündel gelber, mkr. Nadeln, F. 112–113° unter Zers. Wl. in k. A. und CH<sub>3</sub>OH, ll. beim Kochen. Zers. in sd. W. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-methylanilin*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As. Orangebraune Aggregate winziger strahlenförmig angeordneter Nadeln, bei 160–162° Aufschäumen nach vorheriger Rötung. Ll. in verd. Säuren orangerot, was augenscheinlich von teilweiser Farbstoffbildung herrührt, wenn auch die Lsg. beim Erhitzen N entwickelt. — *Natriumsalz*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa. Aus W. glänzende, orangefarbene Plättchen. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-p-toluidins*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa, 6H<sub>2</sub>O. Aus W. + wenig Sodalsg. gelbe, glänzende Blättchen. — Daraus die *freie Säure*. Aus 50%ig. A., dünne, blaßgelbe, mkr. Nadeln, die sich bei 130–132° aufblähen. Ll. in h. A. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4-chloranilin*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClAs. Aus 50%ig. A. hexagonale Plättchen, die sich bei 177° aufblähen nach vorhergehendem Dunkeln. — *Natriumsalz*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClAsNa, 2H<sub>2</sub>O. Aus 50%ig. A. fast farblose Plättchen. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-o-anisidins*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa, 5H<sub>2</sub>O. Bei der Darst. läßt das Auftreten starker Färbung auf Farbstoffbildung schließen. Aus 85%ig. A. braune, rechteckige Plättchen. Daraus die *freie Säure*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As, mkr. Nadeln, die sintern, dunkeln und bei 95–99° sich aufblähen. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-p-anisidins*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>AsNa, 5H<sub>2</sub>O. Aus 50%ig. A. Rosetten fahlbrauner Blättchen. Daraus die *freie Säure*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As. Fahlbraune Aggregate von mkr. Blättchen, sintern und beginnen sich zu zers. bei ca. 110°, blähen sich langsam auf bei 116–119°. Ll. in CH<sub>3</sub>OH. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsin-*

säure)-4'-aminoacetanilids,  $C_{14}H_{14}O_4N_4AsNa$ ,  $5H_2O$ . Federn gebräunter mkr. Blättchen. Daraus die freie Säure,  $C_{14}H_{12}O_4N_4As$ . Hexagonale, mkr. Plättchen, Zers. bei  $165$  bis  $170^\circ$ . — Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminophenylbenzoat,  $C_{19}H_{16}O_6N_6As$ . Aus  $CH_3OH$  mit W. abgeschieden. Dünne, gelbe, mkr. Blättchen, Zers. bei  $155$ — $158^\circ$ , unl. in neutralen Lösungsmm. außer  $CH_3OH$  und A. — Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminophenols,  $C_{12}H_{11}O_4N_4AsNa$ ,  $4H_2O$ . Aus dem vorigen durch Verseifen mit  $NaOH$ . Aus  $85\%$ ig. A. Rosetten von gelben, mkr. Nadeln. Die mikrokrystallinische freie Säure war zu unbeständig, um isoliert werden zu können. — Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminoacetophenons,  $C_{14}H_{12}O_4N_4AsNa$ ,  $6H_2O$ . Aus  $85\%$ ig. A. bräunlichgelbe Rosetten winziger flacher Nadeln. Daraus die freie Säure,  $C_{14}H_{10}O_4N_4As$ . Hellgelbe, mkr. Nadeln, die sich bei  $177$  bis  $178^\circ$  zu einer rötlichen Masse aufblähen nach vorherigem Sintern. L. in kochendem  $CH_3OH$ .

Diazoaminoverbindungen von Arsanilsäure und Aminobenzoesäuren. Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-aminobenzoesäure,  $C_{13}H_{12}O_6N_6As$ .  $8,7$  g Arsanilsäure diazotiert in  $80$  ccm n.  $HCl$  +  $80$  ccm gesätt. Na-Acetatlg. wurden mit  $5,5$  g Anbranzilsäure in  $80$  ccm n.  $NaOH$  behandelt. Aus dem Salz mit Eg., dünne, gelbe, mkr. Nadeln, die sich bei  $160^\circ$  aufblähen. L. in h.  $CH_3OH$  und A. — Natriumsalz,  $C_{13}H_{11}O_6N_6AsNa$ ,  $4,5H_2O$ . Aus Alkali mit Eg. strahlenförmig angeordnete, flache, gelbe, mkr. Nadeln. Wl. in k. W. — Dinatriumsalz,  $C_{13}H_{10}O_6N_6AsNa_2$ ,  $8H_2O$ . Aus  $85\%$ ig. A. lange, flache, gelbe Nadeln, gelb l. in W. — Natriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-aminobenzoesäure,  $C_{13}H_{11}O_6N_6AsNa$ . Weißliche, mikrokrystallinische Masse. — Dinatriumsalz,  $C_{13}H_{10}O_6N_6AsNa_2$ ,  $6,5H_2O$ . Schwach gelbe, mkr. Nadeln aus  $70\%$ ig. A. Daraus die freie Säure,  $C_{13}H_9O_6N_6As$ . Rötlichgelbe, mkr. Rosetten, die sich bei  $141^\circ$  aufblähen. L. in h.  $CH_3OH$  und A. — Natriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminobenzoesäure,  $C_{13}H_{11}O_6N_6AsNa$ . Gelbe, mkr. Nadeln. Swl. in k. W. Die freie Säure bildete mkr. Nadeln, wurde aber nicht rein erhalten. — Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-amino-6'-methoxybenzoesäuremethylester,  $C_{16}H_{18}O_8N_6As$ ,  $3H_2O$ . Aus k. A. mit W. gefällt rötlichgelbe Aggregate schmalere Plättchen, F.  $90$ — $95^\circ$  unter Gasentw. Ll. in  $CH_3OH$  und A. — Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-amino-6'-methoxybenzoesäure,  $C_{14}H_{15}O_8N_6AsNa_2$ . Aus dem Methylester mit  $NaOH$ . Aus  $70\%$ ig. A. Rosetten bräunlichgelber, hygroskopischer Nadeln. Daraus die freie Säure,  $C_{14}H_{13}O_8N_6As$ . Rosetten gelber, mkr. Nadeln. Zers. bei  $140^\circ$ . — Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-aminoanisäuremethylester,  $C_{16}H_{18}O_8N_6As$ ,  $2,5H_2O$ . Aus  $50\%$ ig. A. glänzende, gelbe Nadeln, Zers. bei ca.  $150^\circ$  nach vorherigem Dunkeln, ll. in  $CH_3OH$ . — Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-aminoanisäure,  $C_{14}H_{15}O_8N_6AsNa_2$ ,  $10H_2O$ . Aus dem Ester, bezw. bei der Rk. der Diazolsg. der Arsanilsäure mit Natrium-3-aminoanisat. Kugeln schöner, gelber Nadeln. Daraus die freie Säure,  $C_{14}H_{13}O_8N_6As$ ,  $1,5H_2O$ . Aggregate gelber, mkr. Nadeln, die sich bei  $150$ — $155^\circ$  aufblähen nach vorherigem Dunkeln. Wl. in h.  $CH_3OH$ . — Diazobenzol-(4-arsinsäure)-6'-aminopiperonylsäuremethylester,  $C_{18}H_{14}O_7N_6As$ . Aggregate kurzer Nadeln, die sich unter  $280^\circ$  nicht zers., unl. in neutralen Lösungsmm. Nach dem Verseifen gaben sowohl das Na-Salz wie auch die freie Säure nicht die erwarteten Analysenzahlen. Ein Vers., die Säure direkt aus 6-Aminopiperonylsäure darzustellen, führte zu einem Farbstoff. — Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminozimtsäureäthylesters,  $C_{17}H_{17}O_6N_6AsNa$ ,  $6H_2O$ . Aus  $70\%$ ig. A. hellgelbe, mkr. Nadeln, wl. in k. W. Daraus die freie Säure,  $C_{17}H_{15}O_6N_6As$ . Aggregate schöner, gelber mkr. Nadeln, Zers. bei  $155$ — $160^\circ$ . — Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminozimtsäure,  $C_{16}H_{13}O_6N_6AsNa_2$ ,  $6H_2O$ . Aus  $70\%$ ig. A. gelbe, (mkr. Nadeln, ll. in W. Daraus die freie Säure,  $C_{16}H_{11}O_6N_6As$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$ . Aus  $50\%$ ig. A. gelbe, mkr. Nadeln, Zers. bei  $155$ — $160^\circ$  unter vorherigem Sintern und Dunkeln. L. in sd.  $CH_3OH$ . — Natriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminophenyl-

arsinsäure,  $C_{13}H_{13}O_6N_3As_2Na$ ,  $2,5H_2O$ . Aus 50%ig. A. dünne, gelbe, glänzende Plättchen l. in W. — *Dinatriumsalz*,  $C_{12}H_{11}O_6N_3As_2Na_2$ ,  $7H_2O$ . Aus 50%ig. A. wollige Massen gelber Nadeln, ll. in W. — *Freie Säure*,  $C_{13}H_{13}O_6N_3As_2$ . Aus 95%ig. A. blaßgelbe Aggregate mkr. Nadeln, Aufblähen bei  $154^\circ$  nach vorherigem Sintern und Dunkeln.

*Diazoaminoverbindungen der Arsansäure mit Arylglycinen. Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-phenylglycins*,  $C_{14}H_{13}O_6N_3AsNa$ ,  $2H_2O$ . Flache braungelbe, mkr. Nadeln, wl. in k. W. Die freie Säure konnte nicht krystallisiert erhalten werden, die Farbe wie auch die der Lsgg. läßt auf Verunreinigung durch den entsprechenden Azofarbstoff schließen. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-p-tolylglycins*,  $C_{15}H_{15}O_6N_3AsNa$ ,  $1,5H_2O$ . Braune, mkr. Nadeln, wl. in k. W. Daraus die *freie Säure*,  $C_{15}H_{15}O_6N_3As$ . Schwach terrakottafarbene, mkr. Nadeln, Aufblähen bei  $148-149^\circ$  unter vorherigem Erweichen und Rötung, l. in A. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-benzylglycin*,  $C_{15}H_{15}O_6N_3As$ . Fast farblose Nadeln und Prismen; Aufblähen bei  $155-160^\circ$ . Ll. in  $CH_3OH$ . — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-methoxyphenylglycinäthylesters*,  $C_{17}H_{19}O_6N_3AsNa$ ,  $4H_2O$ . Aus 85%ig. A. gelbbraune Blättchen und Nadeln, ll. in W. Der freie Ester konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-methoxyphenylglycins*,  $C_{15}H_{15}O_6N_3AsNa$ ,  $2H_2O$ . Gelbe, mkr. Plättchen, rötlich l. in warmem, wl. in k. W. Die freie Säure ließ sich nicht krystallisiert erhalten. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-äthoxyphenylglycinäthylesters*,  $C_{18}H_{21}O_6N_3AsNa$ ,  $2,5H_2O$ . Aus 70%ig. A. Blättchen. — *Freier Ester*, aus 25%ig. A. fast farblose, mkr. Rhomboeder. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-äthoxyphenylglycins*,  $C_{16}H_{17}O_6N_3AsNa$ ,  $2H_2O$ . Gelbe mkr. Nadeln, wl. in W. Die freie Säure konnte nicht krystallisiert gewonnen werden.

*Diazoaminoverbindungen der Aminophenoxyessigsäuren. Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminophenoxyessigsäureäthylesters*,  $C_{16}H_{17}O_6N_3AsNa$ ,  $5H_2O$ . Aus 85%ig. A. bräunliche Aggregate mkr. Nadeln. — *Freie Estersäure*,  $C_{16}H_{15}O_6N_3As$ . Aus 50%ig. A. lachsfarbene Blättchen, F.  $132-133^\circ$  (Zers.) unter vorherigem Erweichen, ll. in h.  $CH_3OH$  und A. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-aminophenoxyessigsäure*,  $C_{14}H_{13}O_6N_3AsNa_2$ ,  $6,5H_2O$ . Aus 85%ig. A. braune Nadeln, die beim Stehen allmählich dunkeln und sich zers. Daraus die *freie Säure*,  $C_{14}H_{13}O_6N_3As$ . Mkr. Krystalle. Schm. und bläht sich auf bei  $132^\circ$ . — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-p-aminophenoxyacetamids*,  $C_{14}H_{14}O_6N_4AsNa$ ,  $6H_2O$ . Aus 50%ig. A. hellgraue Nadeln, l. in W. Daraus das *freie Amid*,  $C_{14}H_{15}O_6N_4As$ . Nadeln und Haare, F. ca.  $162^\circ$  unter Aufschäumen und vorheriger Bräunung. — *Natriumsalz des Diazobenzol-(4-arsinsäure)-p-aminophenoxyessigsäuremethylamids*,  $C_{15}H_{16}O_6N_4AsNa$ ,  $4H_2O$ . Blaßgelbe Nadeln aus W. Daraus das *freie Amid*,  $C_{15}H_{17}O_6N_4As$ ,  $H_2O$ . Nadeln, F.  $170^\circ$  (Zers.) unter vorherigem Dunkeln. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-methylaminophenoxyessigsäure*,  $C_{15}H_{16}O_6N_3As$ . Aus Alkali mit Eg. grünlichgelbe mkr. Krystalle, Zers. bei  $155-160^\circ$ . — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-methyl-4'-aminophenoxyessigsäuremethylester*,  $C_{16}H_{18}O_6N_3As$ . Nadeln, F. 105 bis  $107^\circ$  (Zers.). — *Natriumsalz*, rötlichbraune mkr. Nadeln. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-methyl-4'-aminophenoxyessigsäure*,  $C_{15}H_{14}O_6N_3AsNa_2$ . Aus W. mit A. lichtbraune, glänzende, krystallwasserhaltige Platten. Die freie Säure war zu unbeständig zur Isolierung. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-methyl-4-aminophenoxyessigsäuremethylester*,  $C_{16}H_{18}O_6N_3As$ . Purpurbraune, mkr. Blättchen, Zers. bei  $143-144^\circ$ . Ll. in h.  $CH_3OH$  und A. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-methyl-4-aminophenoxyessigsäure*,  $C_{16}H_{18}O_6N_3AsNa_2$ ,  $4,5H_2O$ . Aus verd. A. ll. lange, rötlichgelbe Nadeln, die sich langsam zers. Die freie Säure ließ sich infolge Unbeständigkeit nicht isolieren. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2',5'-dimethyl-4'-aminophenoxyessigsäuremethylester*,  $C_{17}H_{20}O_6N_3As$ ,  $1,5H_2O$ . Aus ammoniakal.

A. mit Eg. mkr. Nadeln. Zers. bei ca. 120°, ll. in h. CH<sub>2</sub>OH. Durch Verseifen konnten weder das Dinatriumsalz noch die entsprechende freie Säure analysenrein erhalten werden. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-methyl-5'-i-propyl-4'-aminophenoxyessigsäuremethylester*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As. Aus ammoniakal. 50%ig. A. mit Eg. mkr. Nadeln, Zers. bei 145°, l. in h. A. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-methyl-5'-i-propyl-4'-aminophenoxyessigsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>AsNa<sub>2</sub>, 9,5H<sub>2</sub>O. Aus W. mit A. hellbraune Nadeln. Die freie Säure konnte nicht erhalten werden. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-methyl-6'-i-propyl-4'-aminophenoxyessigsäuremethylester*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As, 1,5H<sub>2</sub>O. Aus 85%ig. A. gelbe mkr. Blättchen. Blüht sich bei raschem Erhitzen bei ca. 130° zu einer orangefarbenen M. auf, langsam erhitzt wird er orangefarben über 120°, dunkelt allmählich, schm. aber nicht unter 275°. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-3'-methyl-6'-i-propyl-4'-aminophenoxyessigsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>AsNa<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. Glänzende, gelbe, mkr. Blättchen. Die Säure konnte nicht isoliert werden. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-brom-4'-aminophenoxyessigsäuremethylester*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAs. Mkr. Nadeln, Zers. bei 154—155°. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-brom-4'-aminophenoxyessigsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAsNa<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. Schwach bräunlichgelbe Nadeln. Daraus die freie Säure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAs, 3H<sub>2</sub>O. Schwach gelbe, mkr. Nadeln, die sich wasserfrei bei ca. 120° zers. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-methyl-4'-amino-6'-bromphenoxyessigsäuremethylester*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAs. Rötliche, mkr. Nadeln, die sich bei 188° aufblähen. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-2'-methyl-4'-amino-6'-bromphenoxyessigsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAsNa<sub>2</sub>. Im Vakuum getrocknet. Unbestimmt krystallinische M., tief orangefarben l. in W. Daraus die freie Säure als graue mkr. krystalline Aggregate, Zers. bei ca. 155° unter vorherigem Dunkeln und Erweichen. — *Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-amino-6'-acetophenoxyessigsäuremethylester*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>As. Aus 50%ig. A. + wenig NH<sub>3</sub> mit Eg. mkr. Nadeln. Schäumt auf und rötet sich bei 155° unter vorherigem Dunkeln. — *Dinatriumsalz der Diazobenzol-(4-arsinsäure)-4'-amino-6'-acetophenoxyessigsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>AsNa<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. Aus W. mit A. hellbraune, mkr. Blättchen. Die freie Säure ließ sich nicht rein erhalten. — *Diazo-2-methylbenzol-(4-arsinsäure)-p-aminophenoxyessigsäuremethylester*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As. Aus o-Methylarsanilsäure analog der Arsanilsäure. Nadeln, Zers. bei 130—132°. Das Na-Salz bildet Kügelchen grauer mkr. Nadeln. — *Dinatriumsalz der Diazo-2-methylbenzol-(4-arsinsäure)-p-aminophenoxyessigsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>AsNa<sub>2</sub>, 6,5H<sub>2</sub>O. Aus W. mit A. bräunliche Blättchen. Die freie Säure ließ sich nicht krystallinisch gewinnen. — *Diazo-2-brombenzol-(4-arsinsäure)-p-aminophenoxyessigsäuremethylester*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAs. Aus 3-Bromarsanilsäure bräunliche mkr. Nadeln, die sich bei 123—125° aufblähen. Das Natriumsalz bildet Aggregate rötlicher, haarfeiner, mkr. Nadeln. — *Dinatriumsalz der Diazo-2-brombenzol-(4-arsinsäure)-p-aminophenoxyessigsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAsNa<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. Krystalle. Daraus die freie Säure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>BrAs. Mkr. Krystalle, die sich langsam bei ca. 130° aufblähen unter vorheriger Bräunung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1632—45. Juli [29/6.] 1921. New York.)

BEHRLE.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil X. *Azofarbstoffe aus Arsanilsäure*. (IX. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1632; vorst. Ref.) Mit diazotierter *Arsanilsäure* gekuppelt gaben die *N-Alkyl-anthranilsäuren*, *m-Aminophenoxyessigsäure* und ihre Substitutionsprodd., die *Aminoveratrumsäuren* und die *o-Methyl-* und *o-Alkoxyderivate des N-Phenylglycins* entweder Diazoaminverbindungen, die sich rasch in die Aminoazofarbstoffe umlagerten, oder gleich die Azofarbstoffe. Es wird hierbei angenommen — entsprechend analogen Angaben in der Literatur —, daß die Azogruppe in p-Stellung zur Aminogruppe zu stehen kommt bei m-Anisidin- und m-Aminophenoxyessigsäurederiv. mit freier p-Position und in o-Stellung bei deren Abkömmlingen, bei denen die p-Position

besetzt ist. — Die Rk. vollzog sich meistens langsam mit sehr geringer Gasentw. Es war immer genau festzustellen, ob der Farbstoff sich besser als freie Säure, Mono- oder Dinatriumsalz isolieren ließ. Die Mononatriumsalze waren meistens swl. in W., die Dinatriumsalze ll. Sogar sehr verd. Lsgg. der letzteren gaben sofort amorphe Ndd. mit Schwermetallsalzen, während ihr Verh. gegen die Salze der alkal. Erden wechselte.

Experimentelles. *Azofarbstoffe aus Arsanilsäure und Methoxynaphthylaminen.* 1-Amino-2-methoxynaphthalin-4-azobenzol-4'-arsanilsäure,  $C_{17}H_{15}O_4N_3As$ ,  $1,5 H_2O$ . Aus dem Na-Salz in 50%ig. A. mit HCl bläulichschwarze, glänzende, mkr. Plättchen, schm. nicht unter 285°. L. tief purpurrot in konz.  $H_2SO_4$ , tief kirschrot in verd. NaOH. — 1-Amino-4-methoxynaphthalin-2-azobenzol-4'-arsinsäure,  $C_{17}H_{15}O_4N_3As$ ,  $1,5 H_2O$ . Dunkelbraune, mikrokristallinische Aggregate mit bronzefarbenem Glanz. Sinterterte unter Dunkelfärbung beim Erhitzen, erweicht bei ca. 195° zu einem Teer und bläht sich auf bei ca. 225°. L. in verd. NaOH tief kirschrot; in konz.  $H_2SO_4$  mit purpurroter Farbe, die in braunrot übergeht und beim Verd. wieder purpur wird. L. in Eg. und A.

*Azofarbstoffe aus Arsanilsäure und substituierten Aminobenzoessäure.* Natriumsalz der 4-Methylamino-5-carboxyphenylazobenzol-4'-arsinsäure,  $C_{14}H_{13}O_5N_3AsNa$ ,  $2,5 H_2O$ . Aus N-Methylantranilsäure über die Diazoaminoverbindung. Aus W. + Natriumacetat brünnlichgelbe, mkr. Nadeln. L. in W. mit intensiv orangefarbener Farbe. — Dinatriumsalz,  $C_{14}H_{13}O_5N_3AsNa_2$ ,  $8,5 H_2O$ . Aus 70%ig. A. rote, mkr. Nadeln, tief orangefarben l. in W. — Freie Säure,  $C_{14}H_{13}O_5N_3As$ . Aus 50%ig. A. ziegelrote, mkr. Nadeln und Platten. Schm. nicht unter 280°, tief orangefarben l. in konz.  $H_2SO_4$ , rot l. in h. 10%ig. HCl, woraus sich das Hydrochlorid in Rosetten dichter purpurroter Platten mit stahlblauem Reflex abscheidet. Gibt mit  $HNO_2$  anscheinend die Nitroverb., schwach lachsfarbene, mkr. Nadeln. — 4-Äthylamino-5-carboxyphenylazobenzol-4'-arsinsäure,  $C_{16}H_{15}O_5N_3As$ . Aus 85%ig. A. tief orangefarbene, glänzende, rechteckige Plättchen, schm. nicht unter 275°. Leichter l. in  $CH_3OH$  und h. Amylalkohol als in den gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln. — Natriumsalz der 4-i-Amylamino-5-carboxyphenylazobenzol-4'-arsinsäure,  $C_{18}H_{21}O_5N_3AsNa$ . Orangefarbene, mkr. Blättchen, swl. in sd. W. — Freie Säure,  $C_{18}H_{21}O_5N_3As$ . Aus Eg. orangefarbene, glänzende, gestreifte Plättchen, schm. nicht unter 275°. L. in sd. A., tief rotorange l. in konz.  $H_2SO_4$ , tiefrot in konz. HCl, woraus das Hydrochlorid als dunkelgefärbte, mkr. Nadeln. — Natriumsalz der 4-Amino-2,3-dimethoxy-5-carboxyphenylazobenzol-4'-arsinsäure,  $C_{15}H_{13}O_7N_3AsNa$ ,  $2,5 H_2O$ . Mit vic. Aminoveratrumsäure. Aus h. W. + Na-acetat flache, orangefarbene, mkr. Nadeln. — Freie Säure,  $C_{15}H_{13}O_7N_3As$ ,  $1,5 H_2O$ . Aus 85%ig. A. orangefarbene Plättchen, die trocken tiefer rot gefärbt sind, schm. nicht unter 275°. Ll. in k.  $CH_3OH$ , tief orangefarben l. in konz.  $H_2SO_4$ , dunkelrot in sd. 10%ig. HCl, woraus das Hydrochlorid in braunen Plättchen und Nadeln. — Natriumsalz der 2-Amino-4,5-dimethoxy-3-carboxyphenylazobenzol-4'-arsinsäure,  $C_{15}H_{13}O_7N_3AsNa$ ,  $1,5 H_2O$ . Mit 6-Amino-o-veratrumsäure. Aus natriumacetathaltigem W. mit Eg. orangefarbene Mikrokristalle, lufttrocken schokoladenbraun. Swl. in sd. W., orangefarben l. in verd. Alkali. Daraus die freie Säure,  $C_{15}H_{13}O_7N_3As$ ,  $1,5 H_2O$ . Braune Blättchen und mkr. Aggregate mit nach Purpur spielendem Glanz. Wird beim Trocknen dunkler braun. Geringe Zers. beim Erhitzen, schm. nicht unter 290°. Wl. in den gewöhnlichen Lösungsm., l. in verd. Alkali mit roter Farbe, die bei hoher Verdünnung orange wird. Intensiv rot l. in konz.  $H_2SO_4$ , teilweise l. in konz. HCl, woraus das Hydrochlorid in dunkel orangefarbenen Kügelchen.

*Azofarbstoffe aus Arsanilsäure und aromatischen Glycinen.* 4-[Phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenylglycin,  $C_{14}H_{11}O_3N_3As$ ,  $0,5 H_2O$ . Obgleich Phenylglycin zunächst die Diazoaminoverb. gibt (vgl. vorst. Ref.), so wird doch bei einem Über-

schuß von Mineralsäure der Azofarbstoff gebildet. Aus ammoniakal. 50%ig. A. durch Säure orangerote Plättchen mit Goldglanz. Sintert, schm. u. zers. sich langsam bei 170—175°. Rötlichorange l. in verd. Alkali, tiefrot in konz.  $H_2SO_4$  bzw.  $HCl$  1 : 1, woraus das Hydrochlorid in roten, mkr. Nadeln von ins Purpurne spielendem Glanz. — *2-Methyl-4-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenylglycin*,  $C_{15}H_{18}O_6N_3As$ ,  $H_2O$ . Rotbraune Nadeln, Blättchen und rhombische Plättchen. Schnell auf 155° erhitzt, dann langsam, rötet es sich und bläht sich auf bei 157°. Ll. in k.  $CH_3OH$ , tiefrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Aus  $HCl$  das Hydrochlorid, dunkelbraune Plättchen mit Purpurglanz. — *Natriumsalz des 2-Methoxy-4-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenylglycins*,  $C_{15}H_{16}O_8N_3AsNa$ ,  $2,5H_2O$ . Aus wss.-alkoh. Alkali mit Eg. orangerote Plättchen. Tiefrot l. in W., die Lsg. wird braun u. setzt mikrokristallinische Kügelchen anscheinend eines zweiten Hydrats ab, mit Alkali ergibt sich eine klare, tief orange-farbene Lsg. — *Freie Säure*,  $C_{15}H_{16}O_6N_3As$ ,  $1,5H_2O$ . Glänzende, stahlblaue Aggregate von Plättchen. Schnell erhitzt F. ca. 160° unter Aufschäumen, zuerst getrocknet rötet sie sich beim Erhitzen und bläht sich bei 167° zu einer blutroten M. auf. L. in k.  $CH_3OH$ , ll. in h. A., tiefpurpurn in konz.  $H_2SO_4$ , tiefrot in  $HCl$  1 : 1, orange in verd. Alkali. — *Natriumsalz des 2-Äthoxy-4-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenylglycins*,  $C_{16}H_{17}O_6N_3AsNa$ ,  $2,5H_2O$ . Aus 50%ig. A. orangebraune Plättchen, braunrot l. in W. — *Freie Säure*,  $C_{16}H_{15}O_6N_3As$ . Purpurbraune, mkr. Nadeln, Zers. bei 245—250°, l. in 50%ig. A. und Eg. Tiefrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Dinatriumsalz des  $\alpha$ -[Phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]- $\alpha$ -naphthylglycins*,  $C_{18}H_{14}O_6N_3AsNa_2$ . Aus dem Mononatriumsalz. Purpurfarben l. in W. Daraus die *freie Säure*,  $C_{18}H_{16}O_6N_3As$ ,  $0,5H_2O$ . F. ca. 275° (Zers.) unter vorherigem Dunkeln u. Erweichen; tiefrot l. in konz.  $H_2SO_4$ .

*Azofarbstoffe aus Arsanilsäure und aromatischen N-Methylsulfonsäuren. Dinatriumsalz der 4-[Phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenylaminomethylsulfonsäure*,  $C_{15}H_{13}O_6N_3SAsNa_2$ ,  $4,5H_2O$ . Mit der Bisulfitverb. des Methylenanilins. Aus 50%ig. A. orangefarbene Nadeln, ll. in W. — *Freie Säure*,  $H_2O_2As : C_6H_4 : N : N : C_6H_4 : NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H + 2H_2O$ . Rote Nadeln mit purpurnem Reflex. Wl. in Ä., ll. in sd. W. mit roter Farbe. Schnell auf 185° erhitzt, dann langsam, wird die trockene Säure hellrot, sintert, bläht sich auf u. schm. teilweise bei 187—189°. L. in konz.  $H_2SO_4$  mit tieforangerer Farbe, die schnell zu gelb verblaßt. — *Dinatriumsalz der 2-Methoxy-4-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenylaminomethylsulfonsäure*,  $C_{14}H_{14}O_7N_3SAsNa_2$ ,  $3H_2O$ . Mit der Bisulfitverb. des Methylen-o-anisidins. Aus wss. A. orangerote, mkr. Nadeln, tief orangerot l. in W. — *Freie Säure*,  $C_{14}H_{14}O_7N_3SAs$ ,  $1,5H_2O$ . Glänzende, flache, violette Nadeln. Getrocknet rötet sie sich und erweicht über 155°, F. 158—160° unter Gasentw. L. in konz.  $H_2SO_4$  mit tiefpurpurner Farbe, die beim Stehen tiefrot wird.

*Azofarbstoffe aus Arsanilsäure und substituierten Phenoxyessigsäuren. 3-Amino-6-[phenyl-(4'-arsinsäure)azo]-phenoxyessigsäure*,  $C_{14}H_{14}O_6N_3As = H_2O_2As \cdot C_6H_4 : N : N : C_6H_4(NH_2)O \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 1,5H_2O$ . Mit m-Aminophenoxyessigsäure über das Na-Salz. Rote Nadeln. Getrocknet schwärzt sie sich, aber schmilzt nicht unter 285°. In verd. Alkali orangefarben l., in konz.  $H_2SO_4$  orangerot wie auch in  $HCl$  1 : 1, woraus das Hydrochlorid in orangebraunen mkr. Krystallen. — *4-Methyl-3-amino-6-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenoxyessigsäure*. Mit 4-Methyl-5-aminophenoxyessigsäure über das Na-Salz. Dunkelrote Nadeln mit purpurnem Reflex. Nach schnellem Erhitzen auf 240° bläht sie sich bei 242—243° auf unter vorheriger Schwärzung. Orangefarben l. in verd. Alkali u. konz.  $H_2SO_4$ , wl. in konz.  $HCl$ , woraus das orangerote, mikrokristallinische Hydrochlorid. — *2-Methyl-5-amino-4-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenoxyessigsäure*,  $C_{15}H_{16}O_6N_3As$ . Mit 2-Methyl-5-aminophenoxyessigsäure über das Na-Salz. Aus 33%ig. A. purpurbraune Nadeln, ll. in  $CH_3OH$ , l. in A. Schnell auf 185° erhitzt, dann langsam, bläht sie sich auf

bei 187—188°. Tief orangefarben l. in konz.  $H_2SO_4$  u. teilweise in konz. HCl mit einem roten Stich, woraus das dunkelrote, mikrokristallinische Hydrochlorid. — *3-Amino-6-methoxy-4-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenoxyessigsäure*,  $C_{15}H_{10}O_7N_2As$ , 4,5  $H_2O$ . Aus 50%ig. A. flache, glänzende, bronzefarbene Nadeln u. Plättchen. Die lufttrockene Säure sintert, erweicht u. schwillt an bei 175—185°, während die Anhydros substanz sich bei 208—213° aufbläht nach vorherigem Sintern und Erweichen. L. in k.  $CH_3OH$  u. A., ll. beim Erwärmen. Orangerot l. in verd. Alkali, hellrot in konz.  $H_2SO_4$ , tief purpurrot in HCl 1:1, woraus das Hydrochlorid als dunkelbraune mkr. Plättchen sich absccheidet. — *Natriumsalz der 4-Amino-6-methoxy-3-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]phenoxyessigsäure*,  $C_{15}H_{10}O_7N_2AsNa$ , 6,5  $H_2O$ . Aus verd. Natriumacetatlg. schokoladefarbene, mkr. Nadeln. Swl. in W., dunkelrot l. bei Zufügen von Alkali. — *Freie Säure*,  $C_{15}H_{10}O_7N_2As$ , 2  $H_2O$ . Aus 50%ig. A. winzige, glänzende, kastanienbraune Plättchen. Schm. nicht unter 280°. Hellrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Aus h. HCl das Hydrochlorid als dunkelrote, flache Nadeln. — *Natriumsalz der 4-Amino-5-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-1,2-bisphenoxyessigsäure*,  $C_{16}H_{10}O_8N_2AsNa$ , 4,5  $H_2O$ . Mit 4-Amino-1,2-bisphenoxyessigsäure. Dunkel purpurbraune, mikrokristallinische Kügelchen. Swl. in W., orangerot beim Zufügen von Alkali. — *Freie Säure*,  $C_{16}H_{10}O_8N_2As$ , 3  $H_2O$ . Aus 50%ig. A. dunkle, purpurbraune Mikrokristalle. Orangerot l. in konz.  $H_2SO_4$ , sintert u. erweicht, wenn wasserfrei, schm. nicht unter 280°. — *Dinatriumsalz der  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]- $\alpha'$ -naphthoxyessigsäure*,  $C_{18}H_{14}O_8N_2AsNa_2$ , 9  $H_2O$ . Mit  $\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -naphthoxyessigsäure. Aus 50%ig. A. dunkelbraune, mkr. Nadeln. Dunkel purpurrot l. in W. — *Freie Säure*,  $C_{18}H_{14}O_8N_2As$ . Aus 50%ig. A. flache, dunkelrote Nadeln mit Goldglanz. Zers. bei ca. 285°, nach vorherigem Dunkeln und Sintern. Tief dunkelrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Dinatriumsalz der  $\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]- $\beta$ -naphthoxyessigsäure*,  $C_{18}H_{14}O_8N_2AsNa_2$ , 8,5  $H_2O$ . Aus 50%ig. A. fast schwarze Aggregate, mkr. Haare mit grünlichem Reflex. Tiefrot l. in W. — *Freie Säure*,  $C_{18}H_{14}O_8N_2As$ ,  $H_2O$ . Aus 50%ig. A. rotbraune, mikrokristallinische Aggregate. Schm. nicht unter 285°. — *Natriumsalz der 2-Oxy-5-[phenyl-(4'-arsinsäure)-azo]-phenoxyessigsäure*,  $C_{14}H_{10}O_7N_2AsNa$ . Mit o-Oxyphenoxyessigsäure. Aus 50%ig. A. mit Eg. gelbe, mkr. Kügelchen. — *Freie Säure*,  $C_{14}H_{10}O_7N_2As$ , 0,5  $H_2O$ . Aus 85%ig. A. mit W. braune, mkr. Plättchen. Schm. nicht unter 280°. L. in sd. A., hellorange l. in verd. NaOH, tief rotorange in konz.  $H_2SO_4$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1646 bis 1654. Juli [29/6.] 1921. New York.)

BEHRLE.

Howard J. Lucas und Archie E. Kemp, *Chromoisomere Silbersalze des Pentabromphenols und eine Theorie der Chromoisomerie von festen Verbindungen*. Die Lsg. von Pentabromphenol in NaOH ist gelb gefärbt, die Farbe vertieft sich beim Erhitzen und verblaßt wieder beim Erkalten. Hieraus kristallisiert das Na-Salz in farblosen, federähnlichen Krystallen. Fügt man zu der Lsg. eine  $AgNO_3$ -Lsg., so scheidet sich ein *rosarotes Silbersalz* ab, enthält das  $AgNO_3$  0,01-n.  $NH_4OH$ , so fällt ein *weißes Silbersalz* aus. Die Konz. des  $NH_3$  darf nicht viel höher genommen werden, da bei 0,2-n. sich das weiße kristallinische Salz  $C_6Br_5ONH_4$ ,  $C_6Br_5OAg$ ,  $2NH_3$ ,  $H_2O$  und bei noch größerer Konz. die gelben Nadeln des Salzes  $C_6Br_5OAg$ ,  $2NH_3$  bilden. — Der Unterschied in der Farbe des festen und des gel. Na-Salzes muß von einem Unterschied in der Lichtabsorption, der beim Ion und dem undissoziierten Molekül vorhanden ist, herrühren, da bei dem an O gebundenen Na keine benzoidchinoide Tautomerie in Frage kommen kann. Nun wird die Lichtabsorption verursacht durch Elektronenschwingungen, deren Größe abhängt von der Festigkeit der Bindung der Elektronen. Die B. des Anions ruft ein starkes negatives elektrostatisches Feld hervor, das die Anziehungskraft der C-Atome für die Elektronen schwächt, wodurch letztere veranlaßt werden, in längeren Perioden zu schwingen. Die Ionen absorbieren im sichtbaren Violett, und die Lsg. ist gelb.

Dies stimmt zu der bekannten Tatsache, daß die Addition einer starken Base zu Lsgg. von Phenol eine Verschiebung der Absorptionsbanden gegen das Rot bewirkt.

Wenn eine ionisierte Substanz aus der Lsg. in den festen Zustand übergeht, bieten sich zur Erklärung eines Farbenunterschieds folgende zwei Möglichkeiten. Wie aus den X-Strahlenforschungen über die Krystallstruktur hervorgeht, haben die Atome der Atomgruppen, die in Lsg. die Ionen bilden, im Krystall wahrscheinlich noch dieselbe elektrische Ladung, die sie in wss. Lsg. trugen. Offensichtlich sind die starken elektrischen Felder, die die Atome im ionisierten Zustande umgeben, im krystallisierten schwächer, da ja jedes Atom im Krystall von entgegengesetzt geladenen Atomen umgeben ist statt wie in Lsg. mehr oder weniger unabhängig zu sein. Die Schwingungsintensität der Elektronen wird daher geringer, die Periode kürzer, was die Absorption gegen das violette Ende des Spektrums verschiebt, weshalb die Krystalle blasser rot oder gelb sind als die Ionen in Lsg., bezw. sogar farblos werden können. — Es kann aber auch die Verb., die aus der Lsg. auskrystallisiert, eine instabile Form sein, die unter günstigen Bedingungen in die stabile übergeht, wobei das System Energie verliert. Das bedeutet, daß die Atome sich so anordnen, daß ihre elektrischen Felder sich möglichst vollständig neutralisieren. Durch die Schwächung der elektrischen Felder wird wiederum die Anziehung zwischen Atomen und Elektronen stärker, letztere schwingen in kürzeren Perioden, so daß die Lichtabsorption auch in diesem Falle gegen das violette Ende verschoben wird, Daher wird eine feste Substanz, deren instabile Form gefärbt ist, in der stabilen Form entweder stärker gefärbt oder farblos sein: eine Änderung des elektrischen Felds in der Umgebung der absorbierenden Atome ändert also auch die Wellenlänge des absorbierten Lichts. — Zur Erklärung der Farberscheinungen bei den Salzen des Pentabromphenols müssen beide Möglichkeiten herangezogen werden. Beide Silbersalze geben dieselben Rkk. mit  $C_2H_5J$  u.  $NH_3$ , nur mit verschiedener Geschwindigkeit. Da das rosarote Salz am schnellsten reagiert, stellt es die instabile Form dar, was auch aus der Leichtigkeit erhellt, mit der es in die stabile weiße Form übergeht. Die Farbe des gelben Ammoniakates läßt sich ebenfalls dadurch erklären, daß durch die Assoziation von 2 Molekülen  $NH_3$  an jedes Silberatom die elektrischen Felder verstärkt werden. — Vff. erweisen an einigen anorganischen Verb., daß Chromoisomerie bei festen Körpern nicht nur von einer Verschiedenheit der Molekular-, sondern auch von einer solchen der Krystallstruktur herrühren kann. Die symmetrischere Krystallform hat die dunklere Farbe. So ist rotes Thallopikrat monoklin und gelbes triklin. Hierher gehört auch, daß die Wellenlänge des absorbierten Lichtes in Lsgg. von Verb. sich ändert mit der elektrostatischen Umgebung, im allgemeinen am meisten in polaren und am wenigsten in nichtpolaren Lösungsm.

Experimentelles. Das verwendete *Pentabromphenol* war durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus A. + Tierkohle gereinigt. Schneeweißes Prod., F. 229,5° (korr.). — *Rosarotes Silberpentabromphenolat*,  $C_6Br_5OAg$ . Aus der 0,01-n. schwach alkal., gelben Lsg. des Na-Salzes mit 0,05-n.  $AgNO_3$ -Lsg. in leichtem Überschuß. Zur Entfernung des  $Ag_2O$  wurde mit Eg. schwach angesäuert. Es kann schneller rein erhalten werden durch mehrstündiges Erhitzen des gelben Ammoniakates auf 120°. — Unl. in den meisten Lösungsm. L. in A. + etwas  $NH_3$  tief citronengelb. Trocken wird es durch  $C_2H_5J$  anscheinend zers., feucht geht es damit bald ziemlich vollständig (Ausbeute 80%) in *Pentabromphenyläthyläther*, F. 134—135°, korr., über. — Durch Erhitzen wie auch mit etwas A. oder  $NH_3$  entsteht aus der feuchten roten Form die stabilere farblose. — *Weißes Silberpentabromphenolat*,  $C_6Br_5OAg$ . Aus der rosaroten Form oder durch Einw. von 0,05-n.  $AgNO_3$  auf die

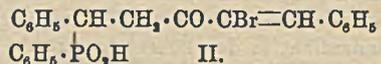
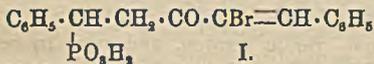
0,01-n. Lsg. des Na-Salzes, die ebenfalls für  $\text{NH}_3$  0,01-n. ist. Löslichkeit, Zers. mit trockenem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  wie bei der isomeren Form. Gibt feucht ebenfalls den Pentabromphenyläthyläther, nur bedeutend langsamer als das rosarote Salz. Ausbeute ca. 70%. — *Weißes krystallinisches Ammoniakat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_{10}\text{Ag} = \text{C}_6\text{Br}_5\text{ONH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{Br}_5\text{OAg}$ ,  $2\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus beiden Silbersalzen oder direkt aus dem Na-Salz und  $\text{AgNO}_3$  mit 0,2 n.  $\text{NH}_3$ . U. Mk. erscheinen die kleinen Partikeln als sehr dünne Platten, die sich bei der Wanderung durch die Lsg. schnell umdrehen. Verliert beim Erhitzen 3 Mol.  $\text{NH}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Spaltet sich mit verd.  $\text{NaOH}$  oder sd. A. in Silberpentabromphenolat und Pentabromphenol zu annähernd gleichen Mengen. — *Citronengelbes Ammoniakat des Silberpentabromphenolats*,  $\text{C}_6\text{Br}_5\text{OAg}$ ,  $2\text{NH}_3$ . Aus den vorher erwähnten Salzen. bzw. durch Einw. von  $\text{AgNO}_3$  auf 0,2-n.  $\text{NH}_3$ -Lsg. des Na-Salzes. Geht beim Erhitzen auf 100–110° schnell in das rosarote Silbersalz über. Citronengelb l. in A. Citronengelbe Nadeln. — Beide Silbersalze nahmen  $\text{NH}_3$  mit sehr verschiedener Geschwindigkeit auf. — Durch Umsetzung mit Natriumpentabromphenolat wurde noch eine ganze Reihe wl. verschiedenfarbiger Metallsalze dargestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1654–65. Juli [4/3.] 1921. Pasadena [Californien], Inst. of Technology.) BEHRLE.

Merrill C. Hart und Arthur D. Hirschfelder, *Einige Derivate des Saligenins*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 17. 325; C. 1921. III. 371.) Zum Studium ihrer pharmakologischen Eigenschaften wurden verschiedene Derivv. des Saligenins dargestellt. Durch Erhitzen von K-Saligenat in Äthyljodid, Propyljodid, n-Butylbromid, i-Amylbromid und Benzylchlorid wurden die entsprechenden durch das Phenolhydroxyl verknüpften Monoäther erhalten. Das Phenolhydroxyl wurde ferner verestert mit Essig- und Benzoesäure, und außerdem das Dibenzoylderivat gewonnen. Endlich wurden Monobrom- und Monojodsaligenin (mit dem Halogen im Kern) nicht nur im Hinblick auf pharmakologisches und klinisches Studium, sondern auch aus dem Grunde hergestellt, weil sie mit Mercuriacetat in alkoh. Lsg. langsam Quecksilberverb. bilden.

Experimentelles. *Kaliumsaligenat*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OK})_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Zu Saligenin in Aceton wird eine 25%ig. alkoh. KOH-Lsg. gegeben. 90% Ausbeute. Weiße, mikroskopische plattenähnliche Krystalle. Unl. in Ä. und Aceton, wl. in A., sl. in W. Die wss. Lsg. gibt beim Ansäuern reines Saligenin, F. 86°. Durch die Reinigung des Rohsaligenins über das K-Salz, welches die beste und schnellste Methode darstellt, konnten aus Salicylamid 50–55% der theoretischen Ausbeute an Saligenin gewonnen werden. — Die aliphatischen Saligeninäther sind angenehm ätherisch riechende Öle, der Benzyläther ist fest. Sie sind sl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsm., wl. in PAe., unl. in W. Geben, wie auch die dargestellten Ester, mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das typische rote Saligeninharz. — *Äthyläther*. Klares, farbloses Öl, das an der Luft — wahrscheinlich infolge Beimengung einer Jodverb. — langsam gelb wurde.  $\text{Kp.}_{76}$  149–150°,  $\text{Kp.}$  264°. — *Propyläther*. Klares, farbloses Öl, das langsam gelb wird.  $\text{Kp.}_{76}$  155–157°. — *n-Butyläther*.  $\text{Kp.}_{76}$  160–162°. Klares, farbloses Öl wie auch der *i-Amyläther*,  $\text{Kp.}_{76}$  176°, und *Benzyläther*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp.}_{76}$  221–222°. Erstarrt zu langen, dünnen Nadeln, F. 37°. — *Saligeninmonoacetat*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Aus K-Saligenat mit Eg. oder Acetanhydrid.  $\text{Kp.}_{76}$  168–169°. Klares, farbloses Öl, sl. in den gewöhnlichen Lösungsm., unl. in W. Wird beim Stehen langsam hydrolysiert. — *Saligeninmonobenzoat*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Aus K-Saligenat mit Benzoylchlorid in A. Klares, farbloses Öl; wird zers. bei Dest. unter vermindertem Drucke unter B. von Benzoesäure. Sl. in den gewöhnlichen Lösungsm., wl. in PAe. und Glycerin, unl. in W. — *Saligenindibenzoat*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Mit Benzoylchlorid in Pyridin +  $\text{CaCO}_3$ . Aus 70%ig. A., nadelähnliche Krystalle, F. 51°. Sl. in den gewöhnlichen Lösungsm., swl. in PAe., unl. in W. und



James B. Conant, Albert H. Bump und Harold S. Holt, *Additionsreaktionen der Phosphorhaloide*. Teil III. *Die Reaktion mit Dibenzalaceton und Cinnamylidenacetophenon*. (II. vgl. CONANT u. POLLACK, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1665; vorst. Ref.) *Dibenzalaceton* und *Cinnamylidenacetophenon* reagieren mit  $\text{PCl}_5$  unter B. von Ketophosphinsäuren, aber in unbefriedigender Ausbeute. Bedeutend bessere Ergebnisse werden durch Anlagerung von *Phosphenylchlorid* erzielt. Es entstehen hierbei nur Monophosphinsäuren durch Addition von  $\text{PCl}_5$ , bezw. Dichlorphenylphosphin an eine der vorhandenen Doppelbindungen. Die Konst. der neuen Verbb. wurde durch Ozonspaltung bewiesen. Die Reaktionsprodd. aus Dibenzalaceton geben mit einem Mol. Br leicht in die Dibromide über, die mit Alkalien HBr unter B. von I. und II. abspalten. Da das Br in diesen auch am C-Atom auf der anderen Seite der CO-Gruppe sitzen könnte, wurde auch hier der Konstitutionsbeweis durch Oxydation mit Ozon angetreten, der unter HBr-Elimination bei I. zur Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{PO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bezw. weiterhin zu  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{PO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und bei II. zu  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  führte. Die Ketophosphinsäuren werden von Alkali nicht angegriffen, während die daraus gewonnenen Monobromsäuren schon durch verd. KOH-Lsgg. schnell unter B. von Benzaldehyd gespalten werden. Bei II. entsteht außerdem etwas Dibenzalaceton, dessen Ausbeute durch Verwendung von alkoh. KOH auf 25% gesteigert werden kann. Die Rk. geht wohl unter Abspaltung von HBr u.  $\text{HPO}_3$  über die intermediäre Enolform  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .



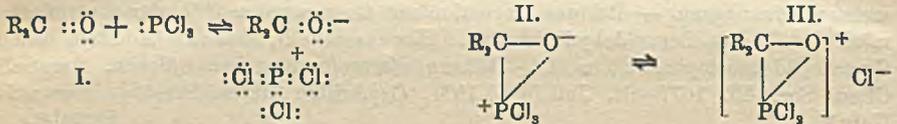
Experimentelles.  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -cinnamoyläthylphosphinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{PO}_2\text{H})\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ . Aus den Komponenten in Eg. Umkrystallisierbar aus h. verd. Eg. Wird durch KOH nicht angegriffen, sondern bildet ein krystallinisches K-Salz. Durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  in Eg. und Acetanhydrid wurde anscheinend eine Diphosphinsäure erhalten, es konnte aber aus der wss. Lsg. nichts isoliert werden. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -cinnamoyläthylphenylphosphinsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H})\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus den Komponenten in Eg. unter B. von Acetylchlorid. Umkrystallisierbar aus Eg., F. 235—236°. Ausbeute 53%; unl. in den gewöhnlichen Lösungsm. — 1 g in 50 ccm Chlf. wurde mit 20% mehr als dem theoretischen Betrag  $4\frac{1}{2}\%$  Ozons behandelt. Die Dampfdest. des Rückstands ergab 0,2 g Benzaldehyd, es blieben 0,18 g harziger Substanz und aus der wss. Lsg. konnten 0,4 g  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxyläthylphenylphosphinsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , isoliert werden. Krystallisierte aus h. W., F. 212°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -dibromhydrocinnamoyläthylphosphinsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}_2\text{P} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{PO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus der entsprechenden Ketophosphinsäure in Chlf. durch Br; die Rk. wird durch Sonnenlicht beschleunigt. Aus wss. Chlf. oder A. feine, weiße Nadeln mit 2,5 Mol. Krystallwasser, F. 180—182° (Zers.). Die Anhydrosäure schied sich immer als Öl ab. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -( $\alpha$ -bromcinnamoyl)-äthylphosphinsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{BrP} + \text{H}_2\text{O}$  (I.). Aus der Dibromsäure mit alkoh. KOH. Aus wss. A. + etwas Eg. feine, weiße Nadeln, F. 130—132° unter Wasserabspaltung. Ausbeute 81%. Ll. in  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. Reduziert alkal.  $\text{KMnO}_4$ , reagiert nicht mit Br. Nimmt in Ä. HBr auf unter B. des Dibromids, F. 180—182° (Zers.). — Mit Ozon behandelt, färbte sich die Lsg. bald rot durch freies Br, welches auch den entstehenden Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydierte. In 50% Ausbeute wurde hierbei gewonnen die  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -glyoxyläthylphosphinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{P}, 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{PO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ . F. 183° (Zers.). Verliert beim Erhitzen CO u.  $\text{H}_2\text{O}$  unter B. der Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{PO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -dibromhydrocinnamoyläthylphenyl-

phosphinsäure,  $C_{23}H_{21}O_3Br_2P$ . Aus der entsprechenden Ketophosphinsäure in Chlf. mit Br. Ausbeute fast quantitativ. Krystallisiert aus h. Eg., F.  $195^\circ$  (Zers.). Langsam l. in k. Na-Carbonat, wird unverändert wieder gefällt. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -( $\alpha$ -bromcinnamoyl)-äthylphenylphosphinsäure,  $C_{23}H_{20}O_3BrP$  (II.). Beim Erhitzen des Dibromids in 4%ig. methylalkoh. K-Acetatlg. Ausbeute 80%. Krystallinischer Nd., F.  $200^\circ$ . — In Chlf. suspendiert mit Ozon oxydiert, konnte Benzoesäure und  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxyläthylphenylphosphinsäure, F.  $212^\circ$ , isoliert werden, wobei die theoretische Menge HBr abgespalten wurde. — Beide Monobromide lösen sich ohne Zers. in  $NaHCO_3$  u.  $Na_2CO_3$ . Mit wss. KOH werden sie langsam, mit alkoh. KOH schnell gespalten unter Auftreten von Benzaldehyd, bei II. konnte außerdem noch Dibenzalacetone erhalten werden. —  $\alpha$ -Styryl- $\beta$ -benzoyläthylphosphinsäure,  $C_{17}H_{17}O_3P$ ,  $\frac{1}{4}H_2O = C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH(PO_3H_2)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + \frac{1}{4}H_2O$ . Aus  $PCl_3$  und Cinnamylidenacetophenon in Acetanhydrid. Krystallinische Substanz, F.  $159-161^\circ$ . L. in  $NaHCO_3$ , wird durch  $KMnO_4$  unter B. von Benzaldehyd oxydiert. Entfärbt langsam eine Lsg. von Br in Chlf. —  $\alpha$ -Styryl- $\beta$ -benzoyläthylphenylphosphinsäure,  $C_{23}H_{21}O_3P = C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH(C_6H_5PO_3H)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus den Komponenten in Eg. krystallinisches Prod. aus Eg., F.  $200^\circ$ . Ausbeute 64%. Unl. in den meisten Lösungsm. — Bei der Oxydation mit Ozon wurden 90% der theoretisch möglichen Menge Benzaldehyd erhalten. Hieraus erhellt, daß die Addition beim Cinnamylidenacetophenon in 1,4-Stellung stattgefunden hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1677-84. Juli [4/4.] 1921. Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ.)

BEHRLE.

James B. Conant, *Additionsreaktionen der Carbonylgruppe, die die Valenzzunahme eines Einzelatoms einbeziehen*. (Vgl. CONANT u. POLLACK, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1665; C. 1922. I. 1287.) Die meisten Additionsrkk. von Carbonylverb. spielen sich so ab, daß das Reagens sich in 2 Teile zu spalten scheint, die dann an das C- und O-Atom gebunden werden wie z. B. bei HCN oder Bisulfit. Die 1,2- und 1,4-Anlagerungen von Phosphorhaloiden an ungesättigte Ketone bieten einen anderen Reaktionsmechanismus, indem keine Spaltung des Addendums eintritt u. das P-Atom seine Valenz um 2 vermehrt. Die Rk. ist umkehrbar. Analoge Reaktionstypen liegen vor in der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an  $NH_3$  oder von Phosphortrichlorid und Chlor. In Phosphorpentachlorid sind nach LEWIS Theorie (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 462; C. 1916. II. 535) über das kubische Atom 4 Chloratome durch nichtpolare Bindungen und eines durch eine polare Bindung festgehalten  $[(PCl_4)^+Cl^-]$ . Im Anschluß an die Annahmen von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 868; C. 1919. III. 742) über die Anordnung der Elektronen im Atom und Molekül wird der Anstieg der nichtpolaren Valenz (der Kovalenz) solcher Verb. von 3 auf 4 der Anheftung eines positiv geladenen Atoms (bezw. Gruppe) mittels der 2 ungeteilten Elektronen des dreiwertigen Atoms zugeschrieben. In wss. Lsgg. wird wahrscheinlich das H-Ion in dieser Weise angezogen. Bei der Addition von Nichtelektrolyten, wie z. B. Chlor, an  $PCl_3$  kann man entweder die Existenz von Ionen annehmen oder besser an Moleküle denken, bei denen ein Atom ein Elektronenpaar so stark an sich zieht, daß der positive Kern des anderen freigelegt wird. Von diesem Gesichtspunkt aus kann das C-Atom der Carbonylgruppe reagieren, wie wenn es ein positiv geladenes Ion wäre, da der positive Kern des C-Atoms in Carbonylverb. mehr freigelegt ist als in gesätt. Verb. infolge des Zuges der mit dem Sauerstoff geteilten 2 Elektronen. Dieser positiv geladene Kern zieht die ungeteilten Elektronen des Zentralatoms von Verb., wie  $NH_3$  oder  $PCl_3$ , an, so daß sich eine Additionsverb. analog I. bildet, deren O-Atom negativ, deren N-, bezw. P-Atom positiv geladen ist. Die polare Bindung ist dann eine „innere polare Bindung“, wie sie auch in den Aminosäuren vorliegt.

Im Falle des Phosphortrichlorids kann die Verb. leicht ihre Elektronen wechseln, so daß die „innere polare Bindung“ (II.) verschwindet und ein Chloratom ionisiert wird (III.). Bei der Rk. mit W. oder Essigsäure wird letzteres durch OH ersetzt, worauf die entstehende Verb. HCl abspaltet u. je nach den Reaktionsbedingungen weiterreagiert (vgl. CONANT und MACDONALD, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2337; C. 1921. I. 355). Die starke Reaktionsfähigkeit der Chloratome am 5-wertigen P der Additionsverb. ist von großer praktischer Bedeutung, da es möglich wird, bei geeigneter Temp. in k. Eg. oder Acetanhydrid die reversible Additionsrk. zur Vollendung zu bringen. Es reagiert dann nur das Additionsprod. weiter, so daß die Ausbeuten an Phosphinsäuren (bezw. deren cyclischen Anhydriden) aus Phosphorhaloiden u. ungesättigter Komponente sehr gut sind. Im Anfange der Additionsrk. verbinden sich nur ca. 30% der zwei Körper, wie durch schnelle Zers. der Mischung mit W. sich zeigen läßt. — Vff. besprechen weiterhin die Anwendbarkeit ihrer Hypothese auf die Addition von Phosphorhaloiden an konjugierte Systeme (1,2- u. 1,4-Addition), auf die entsprechenden Rkk. von  $\text{NH}_3$  u. seinen Derivv., des Grignard-reagens u. Phosphorpentachlorids mit Carbonylverb. Ebenso lassen sich die Anlagerungsrrk. der Äthylenoxyde in diese Betrachtungsweise einordnen.



Experimentelles. Zur Unters. des Gleichgewichtes bei der Rk. zwischen *Benzalacetophenon* und  $\text{PCl}_3$  wurden äquimolekulare Mengen, 5 bzw. 3,4 g, in einer Glasröhre verschlossen eine bestimmte Zeit bei 25° stehen gelassen. Dann wurde der Inhalt rasch in W. gegossen, mit Ä. extrahiert u. die Phosphinsäure mit NaOH daraus entfernt. Verdunstung des Ä. lieferte jetzt das unveränderte Keton. Keton und Säure zusammen ergaben immer mindestens 95% der ursprünglichen Substanz. — In vergleichsweise kurzer Zeit kommt die Rk. zu einem Gleichgewicht, indem etwa 23% des Ausgangsmaterials reagiert haben. Ein großer Überschub eines der beiden Stoffe bildet mehr Additionsprod. Das zurückerhaltene Keton wie auch die Säure waren sehr rein, Nebenrrk. traten erst nach mehrtägigem Stehen auf. —  $\text{PBr}_3$  reagiert mit *Benzalacetophenon* unter B. des Gleichgewichtes bei ca. 50% der angewandten Substanz. An Stelle des unveränderten Ketons wurde hier aber  $\beta$ -Brombenzylacetophenon zurückerhalten, wahrscheinlich infolge Anlagerung von HBr an das ungesätt. Keton während der Zers. der Mischung mit W. Wurde verd. NaOH angewandt, so wurde in der Hauptsache *Benzalacetophenon* zurückgewonnen. — In Eg. geht die Additionsrk. von  $\text{PBr}_3$  rasch unter B. von Acetylbromiddämpfen. Es wurden 85% reiner Phosphinsäure erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1705—14. Juli. 2125. September. [29/4.] 1921. Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ.)

BEHRLE.

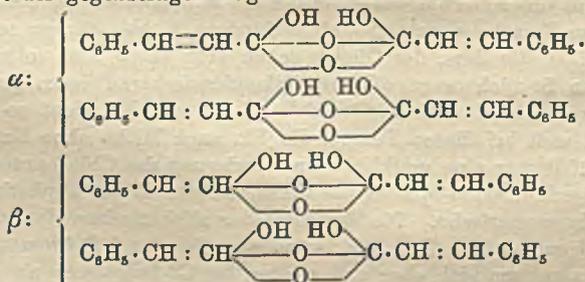
E. H. Volwiler und E. B. Vliet, *Darstellung und Hydrolyse von Benzylestern.*

Es erwies sich als wünschenswert, eine schnelle chemische Methode zur vorläufigen Prüfung von *Benzylestern* auf ihren pharmakologischen Wert zu finden. Es scheint nun, wenigstens zu einem gewissen Grade, das Verb. im Organismus mit der Hydrolysierungsgeschwindigkeit zusammenzuhängen. Nimmt man an, daß die Wrkg. dem durch Hydrolyse abgespaltenen Benzylalkohol zukommt, so sind wohl die therapeutischen Effekte proportional dem Betrag der Verseifung der Ester. Ist andererseits das intakte Benzylestermolekül maßgebend, so hätten die am langsamsten hydrolysierten Ester im Körper die ausgesprochenste Wrkg. — Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester wurde ähnlich wie bei BISCHOFF und HEDEN-

STRÖM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3433; C. 1902. II. 1302) gemessen, in dem zu einer bestimmten Menge in 20 ccm Aceton bei 20° 50 ccm einer 0,0633-n. Lsg. von KOH in 97%ig. A. gegeben wurde. In regelmäßigen Intervallen wurde in herausgenommenen Proben das KOH mit HCl zurücktitriert und die Ergebnisse in Kurven niedergelegt. Bei Salicylsäurebenzylester kam die doppelte Menge und bei dessen Acetat die dreifache Menge KOH in Anwendung.

Es war aber nicht möglich, mit dieser Methode den *p*-Aminobenzoensäurebenzylester in die Unters. einzubeziehen, obwohl auch er verseift wurde, weil immer die gleiche Menge HCl zur Neutralisierung der Mischung nötig war, da ja die Aminogruppe der freien Säure stark basisch, die des Esters praktisch neutral ist. — Die Hydrolysegeschwindigkeiten der Benzylester steigen in folgender Reihenfolge an: *Salicylat*, *Benzoat*, *Stearat*, *Cinnamat*, *Acetat*, *Succinat* und *Fumarat*. *Acetylsalicylsäurebenzylester* spaltet seine Benzylgruppe ungefähr ebenso rasch ab als *Salicylsäurebenzylester*. — *Benzylsalicylat*. Aus Na-Salicylat mit kleinem Überschuß von Benzylchlorid und etwas Diäthylamin im Ölbad bei 130–140° (17 Stdn.) Ausbeute 85%, eines Prod. vom Kp. 170–175°. — Entsprechend wird *Benzylcinnamat* dargestellt, Kp. 228–230°, F. 33–34°. — *Benzylacetylsalicylat*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Aus 50 g Benzylsalicylat, 30 g Acetanhydrid + 10 g Na-Acetat auf dem Wasserbad (2 Stdn.). Aus PAe. + etwas CCl<sub>4</sub>, F. 25,5–26°; Kp. 197–200°. Sll. in Bzl., Xylol, CCl<sub>4</sub>, Aceton und Essigester, wl. in k. PAe. u. Lg. — *Benzyl-p-nitrobenzoat*, F. 82–83°, in 85% Ausbeute aus Na-p-nitrobenzoat; gibt mit Fe + HCl *Benzyl-p-aminobenzoat*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Aus CCl<sub>4</sub> feste Masse mit schwach gelber Färbung, F. 88,5–89,5°. — *Hydrochlorid*. F. 188–189° (Zers.). Schöne weiße Masse. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1672–76. Juli [24/3.] 1921. Chicago [Ill.], ABBOTT Lab.) BEH.

A. W. K. de Jong, *Über Einwirkung von Sonnenlicht auf die Zimtsäuren*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 1255; C. 1922. I. 1023.) Um die Eigenschaften der  $\beta$ -Zimtsäure untersuchen zu können, braucht man zunächst eine ergiebige Darstellungsmethode hierfür. Am besten erhält man sie, wenn man eine bei gewöhnlicher Temp. gesätt. alkoh. Lsg. von Zimtsäure unter Rühren in viel W. gießt. Auch wenn man eine warme Lsg. von  $\alpha$ -Zimtsäure langsam krystallisieren läßt, erhält man  $\beta$ -Säure; als Lösungsm. hierzu eignen sich besonders Bzn. und PAe. Im trockenen Zustand ist  $\beta$ -Zimtsäure sehr lange haltbar; beim Erhitzen wandelt sie sich in  $\alpha$ -Zimtsäure um. Aus allen Eigenschaften geht hervor, daß  $\alpha$ -Zimtsäure die stabile,  $\beta$ -Zimtsäure die metastabile Form ist. Bzgl. der Struktur nimmt Vf. an, daß die Zimtsäuren zu Doppelmolekülen assoziiert sind und der Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure in der verschiedenen Art der gegenseitigen Lage der assoziierten Molekeln besteht:



Im Raumgitter der  $\alpha$ -Säure sollen also die assoziierten Doppelmoleküle „nebeneinander“, in dem der  $\beta$ -Säure „übereinander“ liegen. Diese verschiedene Lage der Molekeln ist auch der Grund für das verschiedene Polymerisationsprod. unter Einw. von Sonnenlicht:  $\alpha$ -Zimtsäure gibt  $\alpha$ -Truxillsäure,  $\beta$ -Zimtsäure  $\beta$ -Truxillsäure.

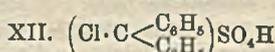
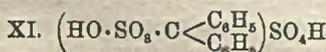
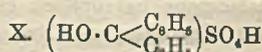
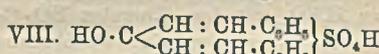
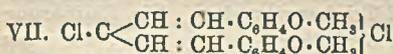
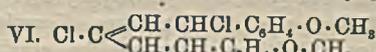
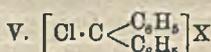
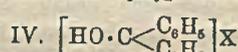
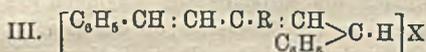
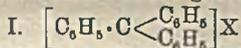
(Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 24. 568—74. 18/10. [25/9.] 1916.)

MARK.

W. F. Faragher und F. H. Garner, *Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus gesättigten chlorierten Kohlenwasserstoffen*. Die Unters. wurde mit den Chlorverb. von Hexan, Heptan und Cyclohexan unternommen, um die besten Bedingungen für die Darst. ungesättigter KW-stoffe daraus festzulegen. Ferner sollte die relative Stabilität von Mono- und Dichlorverb. gegenüber verschiedenen Katalysatoren bei hohen Temp. geprüft werden. Da ein Teil der gebildeten KW-stoffe sich hierbei immer vollständig zers., wird die Reaktionsdauer durch Abscheidung von Kohle auf dem Katalysator verlängert. — Hexan, i-Hexan u. Heptan wurden als die entsprechenden, noch etwas Polymethylene enthaltenden Fraktionen des pennsylvanischen Gasolins verwendet, das Cyclohexan, F. 4,5°, Kp.<sub>40</sub> 79—79,5°, sorgfältig von Bzl. befreit und zweimal fraktioniert. Die Chlorierungen wurden nach bekannten Verf. ausgeführt und die erhaltenen Mono-, Di- und Trichlorderiv. auseinander fraktioniert. Ihre Jodzahlen waren immer sehr klein und rührten wahrscheinlich von einer kleinen Beimengung von Olefinen her. Zur HCl-Abspaltung wurden die chlorierten KW-stoffe durch eine 70 cm lange den Katalysator enthaltende Glasröhre geleitet bei einer Temp. von 150—500°, die durch einen elektrischen Widerstandsofen erzeugt u. durch einen Rheostaten kontrolliert wurde. Die Reaktionsprod. passiert dann bei einer Temp. von 100 bzw. 150° ein Sodakalk enthaltendes Rohr, das die entstandene HCl absorbierte und so an der Wiedervereinigung mit dem Olefin verbanderte. Die Dämpfe wurden dann in einem durch ein Eisbad gekühlten Gefäß kondensiert, das mit einer Reihe gekühlter Bromabsorptionsröhren verbunden war, an deren Ende sich ein Gasometer befand. Aus den Volumprozenten der Kondensfl. bezogen auf das Ausgangsprod., wurde die Ausbeute an Entchlorierungsprod. berechnet, und aus dem spezifischen Gewicht und der Jodzahl der Betrag an ungesättigten Verb. ermittelt. Die Jodzahl stimmt bloß für die Olefine, bei den Diolefinen ist sie weit unter der Theorie. Das Br sammelte alle nicht durch das Eisbad kondensierten ungesättigten Verb., und aus der in der Zeit der Einführung der Fl. in das Katalysatorrohr entwickelten Gasmenge ließ sich der Grad der Zers. ermesen. — Als Katalysatoren wurden verwendet: unglasiertes Porzellan, unglasiertes, mit einer starken BaCl<sub>2</sub>-Lsg. behandeltes u. dann getrocknetes Porzellan, und gewöhnliche, mit W. zu einer plastischen Masse verarbeitete und bei der Verwendungstemp. getrocknete Tonerde. Einige Male wurde Pyrexglas ohne besondere Wrkg. gebraucht. Auf Grund einiger Verss. wurden immer 20 ccm der Chlorverb. in einer Stde. über den Katalysator geleitet. — Am stärksten nimmt die Aktivität des Katalysators mit der Zeit ab bei 200°, obgleich er bei höheren Temp. durch die abgeschiedene Kohle stärker geschwächt wird und bei 500—550° die Zers. der Olefine schon sehr rasch sich vollzieht, da große Mengen an von Br nicht angegriffenen, unkondensierbaren Gasen gebildet wurden. Nichtsdestoweniger ist der Aktivitätsabfall bei 300 u. 400° nicht so bedeutend als bei 200°, wohl weil bei diesen Temp. die Rk. auch leicht ohne Katalysator geht. — Schon bei 150° war eine merkliche Entchlorierung des Chlorhexans zu bemerken. — Die Cyclohexanderivate spalten das Chlor leichter ab als aliphatische und diese wieder eher als aromatische. Die Stabilität der aliphatischen Monochlor-KW-stoffe nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab, wenigstens bis zu 7 C-Atomen in der Kette. Dichlorverb. zersetzen sich eher und spalten ihr Cl langsamer ab als Monochlorderiv. Die verwendete Tonerde erwies sich als der wirksamste Katalysator, dann folgten unglasiertes Porzellan und mit BaCl<sub>2</sub> imprägniertes unglasiertes Porzellan. Sie verlieren ihre Aktivität aber rasch durch Vergiftung. Mit dieser Methode lassen sich Olefine leicht rein aus den entsprechenden Chlorverb. in guter Ausbeute gewinnen, bei den Diolefinen sind die Ausbeuten infolge sekundärer Zerss.

unbefriedigend. So wurden *i*-Hexen, Kp. 64—65°, *n*-Hexen, Kp. 65—66°, *n*-Hepten, Kp. 97—98° u. Cyclohexen, Kp. 80—81°, dargestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1715—24. Juli. [9/5.] 1921. Pittsburgh [Pa.], MELLON Inst.) BEHRLE.

A. Hantzsch, Über die Halochromie und „Solvatochromie“ des Dibenzalacetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride. Der auf B. farbiger, nicht ionisierbarer Additionsprodd. aus 2 farblosen oder schwach farbigen Komponenten beruhende Vorgang der mit relativ geringer Veränderung der Lichtabsorption verbunden ist, wird als *Solvatochromie* bezeichnet, im Gegensatz zu der mit stärkerer Veränderung der Lichtabsorption und mit Salzbildung verbundenen eigentlichen Halochromie. Die den extremsten Fall bildenden festen Additionsprodukte ungesättigter Ketone z. B. mit SnCl<sub>4</sub> könnten als feste Solvate bezeichnet werden. Sie sind mit den eigentlichen Solvaten durch zahlreiche Übergänge verbunden, wie auch zwischen solvatochromen und halochromen Erscheinungen innige Beziehungen bestehen. Die Analogie in Verb. vom Typus des *Dibenzalacetons* und der sog. *Ketochloride* Ar·CHCl·CH : C·Cl·CH : CHAr, von STRAUS (vgl. Journ. f. prakt. Ch. 103. 1.; C. 1922. I. 861) als anomale Ketochloride bezeichnet, mit dem Triphenylcarbinol führt dazu, ebenso wie die Halochromie des letzteren durch die B. von Triphenylcarboniumsalzen (I.) (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2573; C. 1922. I. 266), beim Dibenzalaceton durch die Formeln (II.) und (III.) zu erklären, in denen R = H, OH, Cl oder SO<sub>3</sub>H bedeuten kann. Zwischen Triphenylcarboniumsalzen und den Salzen aus Dibenzalaceton stehen die aus Benzophenon (IV.) und Benzophenonchlorid (V.). Für die B. komplexer Carboniumkationen spricht die optische Analogie zwischen Dibenzalaceton und Triphenylcarbinol bei der Halochromie. Während beide Verb. für sich ganz anders absorbieren, werden sie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einander ähnlich, indem beide Lsgg. durch ein tiefes Farbband und dasselbe Absorptionsminimum charakterisiert sind. Auch physikochemische und rein chemische Beweise existieren. Dibenzalaceton und Benzophenon müssen in absol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach dem kryoskopischen Verb. der Lsgg. n. völlig ionisierte Sulfate enthalten. In den Carboniumsalzen haben die Benzol- und Äthylenreste der Ketone ihre typische Reaktionsfähigkeit verloren. So werden die Benzolreste des in konz.



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenen Kations der Salze des Dibenzalacetons: [HO<sub>3</sub>S·O·C·(CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] nicht merklich sulfuriert und Br reagiert nur sehr langsam. Darnach sind selbst die Äthylenreste im Carboniumkomplex analytisch maskiert, dies ist sogar beim tiefvioletten Salz aus Dicinnamalaceton: HO·C·(CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>3</sub>H der Fall. Ähnliches gilt für Acetylenbindungen z. B. für das Komplexsalz, [C(C : C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>3</sub>H (K. HESS und WELTZIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2511; C. 1922. I. 23), wie dieses Salz nunmehr formuliert wird. Die Halochromie der anomalen Ketochloride erfolgt ähnlich wie die der Triphenylmethylhaloide durch isomerisierende Wrkg. gewisser indifferenten Lösungsm. wie Acetylentetrachlorid.

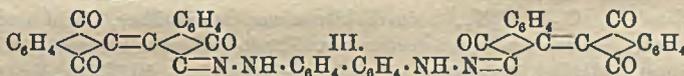
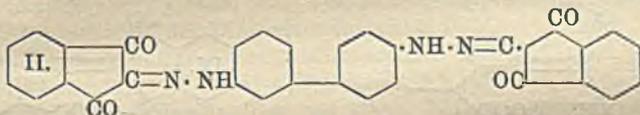
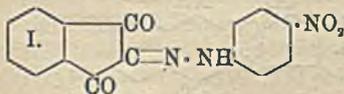
Beim Dichlorid des Dianisalacetons (VI.) (STRAUS, LIEBIGS Ann. 374. 40; C. 1910. II. 563) erfolgt Umlagerung zum echten Carboniumhaloidsalz (VII.) sogar schon durch nicht ionisierende Mittel wie Benzylcyanid. Das gleiche bewirkt HCl. Analog formuliert werden die tieffarbigen Additionsprodd. mit Schwermetallchloriden. In fl. SO<sub>2</sub> werden dieselben Carboniumkationen in Verb. mit dem Anion der Chlorsulfinsäure z. B. beim Dibenzalacetone Cl·C(CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SCI), wie bei den Lsgg. der Triphenylmethylhaloide enthalten sein. Bei der B. der tieffarbigen Salze aus den ursprünglichen Ketchloriden zeigt sich eine ähnliche Absorption wie bei denen der zugehörigen Säurechloride. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird Dibenzalacetone zunächst ein Additionsprod., C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH : CH·C(OH)(SO<sub>4</sub>H)·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> geben, dem auch die Konst. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH : CH·C(OH) : CH·CH(SO<sub>4</sub>H)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in Analogie zu der Einw. von PCl<sub>5</sub> in 1, 4-Stellung zukommen kann. Auch hier wird spontane Umwandlung zu dem Salz (VIII.) erfolgen, das aber unter Wrkg. der konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in (IX.) übergeht, wie sich mit Hilfe der Mol.-Gew.-Best. nach HANTZSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 257.; C. 1908. I. 1240) ergab. Die verschiedenen starke Farbtensität in Ggw. von organischen Säuren (STOBBE und HÄRTEL, LIEBIGS Ann. 370. 111.; C. 1910. I. 354) beruht auf der Veränderlichkeit der Lage des Lösungsgleichgewichts, das sich um so mehr auf Seite der farbigen echten Salze verschiebt, je saurer das Medium ist. In allen diesen farbigen Lsgg. tritt das gleiche charakteristische Farbband von demselben Carboniumkation herrührend auf. (Messungen in CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H + Essigsäureanhydrid, CHCl<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl·CO<sub>2</sub>H + CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H + Essigsäureanhydrid.) Mit der Halochromie des Dibenzalacetons und seines Dichlorids wurde noch die des Benzophenons und seines Chlorids verglichen und die Absorption in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt. In den Lsgg. sind die Sulfate (X.—XII.), (XI.) höchstens ganz untergeordnet, enthalten. Dem Additionsprod. von SnCl<sub>4</sub> an Benzophenonchlorid (GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1835; C. 1902. II. 210; STRAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2986; C. 1906. II. 1427) wird die Konst. [Cl·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]SnCl<sub>4</sub> erteilt. Aus Chlf. mit SnCl<sub>4</sub> tieforange Krystalle, die leicht dissoziieren. Was die Beziehungen zwischen Konst. u. Halochromie anlangt (vgl. PFEIFFER, LIEBIGS Ann. 412. 280; C. 1917. I. 189), so werden sie durch die neue Theorie z. T. schärfer präzisiert. Die Steigerung der Lichtabsorption bei B. der Carboniumsalze gilt auch für das Ultraviolett, mithin für aliphatische Verbb. Phoron ist optisch ein aliphatisches Analogon des Dibenzalacetons. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbiert es viel intensiver, in der Lsg. ist das Carboniumsalz: [HO·C(CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>H enthalten. Das Cl im Kation wirkt bei (XII.) stärker, wie die O-haltigen Komplexe in (X.) und (XI.). Der hypsochrome Effekt der O-haltigen Substituenten erhellt aus dem Vergleich von Benzophenon in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit dem Komplex HO·C·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Triphenylcarbinol. Die Einführung zweier Äthylenreste in Verbindung mit dem Benzolkern, wie in den Salzen des Dibenzalacetons hat optisch einen sehr starken Effekt zur Folge. — Die geringen optischen Veränderungen bei der Solvatochromie im Vergleich zur Halochromie werden an den Solvaten mit SnCl<sub>4</sub> aus Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, Benzophenon und Dibenzalacetone gezeigt. Da die in SnCl<sub>4</sub>-Lsgg. enthaltenen Additionsprodd. in Ggw. freier HCl leicht in Carboniumsalze übergehen, wohl durch Wrkg. von aus HCl und SnCl<sub>4</sub> sich bildenden Zinnchlorwasserstoffsäuren (SnCl<sub>5</sub>H oder SnCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), so muß die Unters. derartiger Solvate bei Ausschluß von HCl erfolgen. Ein gutes Beispiel für die Verschiedenheit der Solvat- und der Halochromie bietet das Additionsprod. von HgCl<sub>2</sub> an Dibenzalacetone (STRAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3278; C. 1904. II. 1038), das gelb ist, von HCl aber in das halochrome orange-farbene Salz (HO·C(CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)(Cl<sub>2</sub>Hg) verwandelt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 953—979. 8/4. [18/2].)

BENARY.

Ananda Kishore Das und Brojendra Nath Ghosh, *Azoverbindungen aus Diketohydrindens*. Die reaktionsfähige Methylengruppe des *Dioxyhydrindens* reagiert

mit den Diazochloriden aus *p*-Nitroanilin, Benzidin, *p*-Toluidin und  $\beta$ -Naphthylamin. Die entstandenen Verb. geben sehr unl. Natriumsalze u. ihre Farben sind sehr stark. Leinenstücke wurden mit ihnen indirekt gefärbt. Außer dem n. Kondensationsprod. konnte beim Benzidin auch das entsprechende Deriv. des Anhydrobisketohydrindens gefaßt werden.

Versuche. *p*-Nitroanilinazodiketohydrinden,  $C_{16}H_9O_4N_3$  (I.). 1,4 g *p*-Nitroanilin werden diazotiert u. 1,5 g Diketohydrinden, in überschüssiger NaOH gel., langsam hinzugefügt. Temp. nicht über 5°. Eine gelbe Masse schied sich ab. Nach 2 Stdn. wurde angesäuert, filtriert, ausgewaschen und aus Pyridin umkristallisiert. Schm. nicht bei 280°. Rot l. in

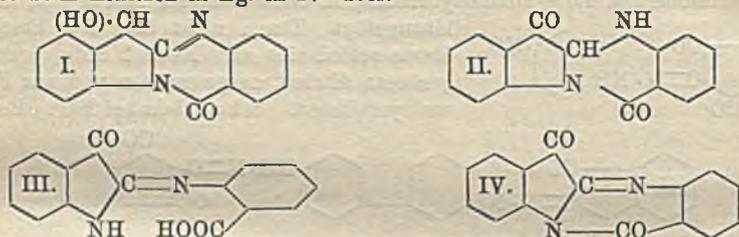


konz.  $H_2SO_4$ , in KOH magentafarbig. — Benzidinazodiketohydrinden,  $C_{30}H_{18}O_4N_4$  (II.). Analog dem vorigen aus 1,84 g Benzidin u. 3 g Diketohydrinden. Dunkelrot. Unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, Xylol, Pyridin usw. Violett l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Benzidinazobisketohydrinden,  $C_{48}H_{30}O_8N_4$  (III.). Wie die vorige nur statt 5° bei 26° über Nacht stehen gelassen. — *p*-Toluidinazodiketohydrinden,  $C_{16}H_{13}O_2N_2$ . Bei 5° wie die vorigen Verb. Aus Eg. in schön gelben, seidenartigen Flocken, F. 211°. L. schokoladenfarben in konz.  $H_2SO_4$ . —  $\beta$ -Naphthylaminazodiketohydrinden,  $C_{19}H_{13}O_2N_2$ . Wie die vorigen; umkristallisiert aus Eg. F. 205°. Tiefbraune Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1739–41. Juli [23/4.] 1921. Gauhati, Assam in Indien, Cotton College.)

BEHRLE.

Gustav Heller und Walter Benade, *Über die Natur der Isoatoide*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2214; C. 1921. III. 1425). Die Behauptung von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1221; C. 1921. III. 537), daß verschiedene Isoatoide nicht existieren, daß vielmehr Ieatin-O-methyl- und -äthyläther in dasselbe als  $\alpha$ -Isatol bezeichnete Isatinisomere übergehen u. beim Umkristallisieren die stabile  $\beta$ -Form, identisch mit dem Methylisatoid von BAEYER u. ÖKONOMIDES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2093) liefern, ist unrichtig. Tatsächlich entsteht durch Umkristallisieren der  $\beta$ -Verb. aus Bzl. die  $\alpha$ -Verb. entgegen HANTZSCH, allerdings nur beim Umkristallisieren kleiner Mengen oder der  $\gamma$ -Verbindung rein (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 443; 53. 1547; C. 1919. I. 645; 1920. III. 666), da bei längerem Kochen weitere Veränderung eintritt. Das Verf. von BAEYER u. ÖKONOMIDES zur Darst. von Methylisatoid wurde auf den Äthyl- und n-Propyläther übertragen und so das Äthyl- und n-Propylisatoid erhalten. Alle 3 Verb. verhalten sich wie Homologe. Die FF. nehmen mit der Größe des Alkyls ab, die Löslichkeit u. Auffallenderweise gibt ein Gemisch von Methyl- u. Äthylisatoid keine F.-Depression, sondern sogar eine geringe Erhöhung (vgl. ähnliches, R. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1249; C. 1919. III. 374). Die Homologen zeigen basisches Verb., sind in Alkali mit roter Farbe l., Zusatz von Eg. führt nicht zu Isomeren, sondern zu tiefer mit Gasentw. schm. Verb., vermutlich Gemischen. Mit HBr-Eg. läßt sich im Methylisatoid die Alkylgruppe abspalten unter B. einer Verb. der Konst. I. oder II., da sie mit Chromsäure Anhydro- $\alpha$ -anthranilid IV. (FRIEDLÄNDER u. ROSCHDESTWENSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1841; C. 1915. II. 1301) liefert. Konst. II. ist mit der B. eines Phenylhydrazons besser vereinbar. Bei der Verseifung erfolgt also Auf-

nahme von 2H. Äthylisatoid gibt dieselbe Verb. Demnach muß in den Isatoiden die Verkettung der beiden Isatinmoleküle mittels der Indolkerne erfolgt sein. Vgl. im übrigen die früheren Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 442; 53. 1547; C. 1919. I. 645; 1920. III. 666). Das Vorliegen der aufgespaltenen Säure III. in der alkal. Lsg. ist nicht wahrscheinlich. B. von III. erfolgt leicht bei Einw. von Isatin-O-methyläther auf Anthranilsäure in Bzl. Auch ohne Kondensationsmittel geht sie beim Erhitzen in Eg. in IV. über.



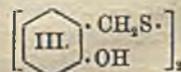
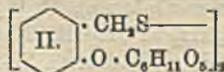
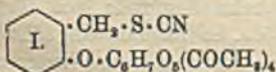
*Methylisatoid*,  $C_{17}H_{12}O_2N_2$ , beim Erhitzen von Isatinsilber,  $CH_3J$  und Bzl. im Rohr auf  $100^\circ$ . Filtrat am Licht verdunstet. Rückstand fein zerrieben noch einige Tage belichtet. Mit Bzl. gereinigt. Aus Eg.  $\beta$ -Form, l. in 40 Tln. h. Eg. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 441; dort auch  $\gamma$ -Form).  $\alpha$ -Form aus der  $\beta$ -Form mit viel h. Bzl. nicht rein, rein bei raschem Umkrystallisieren der  $\gamma$ -Form aus Bzl. Täfelchen, F.  $244^\circ$  unter Gasentw. und Schwärzung. — *Äthylisatoid*,  $C_{19}H_{14}O_4N_2$ , Darst. analog. Licht ist nicht erforderlich. Aus Eg. rötliche, schiefwinklige Rhomboeder, Dunkelfärbung bei  $211-212^\circ$ , Zers. bei  $218-219^\circ$  unter lebhafter Gasentw. Gemischt mit Methylisatoid Sintern und Dunkelfärbung von  $207-209^\circ$ , Zers. bei  $227$  bis  $228^\circ$ . Mäßig schwer l. in h. A. und Bzl., wl. in Aceton und Essigester, l. in 24 Tln. h. Eg., l. in verd. Alkali rotorange. Daraus am Licht Niederschlag brauner Flocken, beim Auswaschen gelbes Anhydroisatin- $\alpha$ -anthranilid. — *n-Propylisatoid*,  $C_{19}H_{16}O_4N_2$ , aus Bzl., dann Essigester, vierseitige Prismen, ll. in h. A. u. Aceton, sehr leicht löslich in h. Eg., färbt sich oberhalb  $180^\circ$  allmählich dunkel, F.  $187^\circ$  unter Gasentw. Keine Indophenirnk., sondern nur rotbraune Färbung. L. in verd. Alkali langsam mit roter Farbe, verblaßt am Licht allmählich. Beim Vers. zur Darst. einer desmotropen Form gelber, flockiger Nd., F. ca.  $177^\circ$  unter Gasentw., unl. in Soda und  $NH_3$ . Mit *i*-Butyljodid noch leichter l. Isatoid, aus Lg., F.  $147$  bis  $148^\circ$ . — *Anhydroindoxyl- $\alpha$ -anthranilid* (2,3-Benzoylen-4-ketotetrahydrochinazolin),  $C_{15}H_{10}O_2N_2$ , (II.), beim Erhitzen von Methylisatoid in Eg. mit  $48\%$ ig. HBr 4 Stdn. im Wasserbade. Mit Na-Acetat k. neutralisiert. Braunrote, verwachsene Tafeln, F.  $217-218^\circ$  unter schwacher Gasentw. aus h. Eg. Darin mäßig l., swl. in h. A., Bzl., Aceton, Essigester. L. in konz. HCl rot, in konz.  $H_2SO_4$  braunrot, keine abweichende Indophenirnk. Mit Zinkstaub und Eg. keine Reduktion, auf HCl-Zusatz Entfärbung zu schwachem Gelb; an der Luft wieder rot. In A. mit Phenylhydrazin und Eg. gelbes, wl. *Phenylhydrazon*. L. in k.  $25\%$ ig. KOH in  $CH_3OH$  rot, Farbe verblaßt beim Stehen, mit W. und Eg. farblos, amorpher Nd. Mit w. alkoh. KOH erst starke Braunfärbung, dann Verblässen. Mit w. wss.  $10\%$ ig. NaOH nach Benzaldehyd und Chinolin riechendes Öl, mit Dampf sehr schwer flüchtig als gelbe Lsg. Im Destillat mit Pikrinsäure nur leichte Trübung. Beim Schütteln einer k. Lsg. von II. in Eg. mit Chromsäure Nd. von IV. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1006—14. 8/4. [27.2.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.) BEN.

Géza Zemplén und Alphons Kunz, *Über neue stickstoffhaltige Derivate des Salicins und über mehrkernige Oxybenzylamine*. Die Rkk. des Tetraacetylsalicinbromids,  $(CH_3CO)_4C_6H_2O_5 \cdot O \cdot C_6H_4CH_2Br$  aus Tetraacetylsalicin mit HBr-Eg. (ZEMPLÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 996; C. 1920. III. 88) wurden näher unter-



erwärmt, Fl. in W. gegossen. Aus 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  derbe Täfelchen, F. 165°, sl. in A., Aceton, Bzl., Chlf., ll. in k. Chlf., swl. in Ä. u. W.  $[\alpha]_D^{25} = -38,49$  bezw.  $-37,40^\circ$ .  $[\alpha]_D^{30} = -37,68^\circ$  (in Chlf.); wird bei 3-stdg. Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom im Wasserbade mit 5%ig.  $\text{HCl}$  hydrolysiert zum *o*-Oxybenzylmethylaminchlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONCl}$ , Fl. filtriert mit wenig W. verd. u. mit 50%ig. Phosphorwolframsäurelsg. gefällt. Gelbes Krystallpulver mit k. Barytwasser zers., im Filtrat Baryt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt, Fl. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HCl}$  schwach angesäuert u. im Vakuum eingedampft. Aus wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Ä. gefüllt. Feine Nadeln, F. 130°. Spielend l. in W., A. u. Aceton, fast unl. in Ä., Bzl., PAe. u. Essigester. — *Octaacetyl(disalicinmethylamin)*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_{20}\text{N}$  (III.), in der wss. Eg.-Mutterlauge bei Darst. des Tetraacetylsalicinmethylamins. Lsg. mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert. Aus h. Aceton Nadeln, F. 198 bis 200°, ll. in Chlf. u. h. Aceton, weniger in k., in h. A. u. Bzl., wl. in k. Ä., Essigester u. Ä., so gut wie unl. PAe. u. W. Aus Chlf. mit Ä. Krystalle.  $[\alpha]_D^{31} = -33,7^\circ$  u.  $33,75^\circ$  (in Chlf.).  $[\alpha]_D^{34} = -35,40^\circ$  u.  $-34,70^\circ$ . — *Pentaacetyl(salicinäthylamin)*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{N}$ , Darst. mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , wie bei der Methylverb. Aus 50%ig. A. Nadelchen, F. 96–97°, ll. in k. A., Aceton, Bzl., Chlf. u. Essigester, wl. in Ä., fast unl. in PAe. u. W. — *Octaacetyl(salicinäthylamin)*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}$ , das wss. Eg.-Filtrat der vorigen Verb. wird mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert. Nadeln, F. 151–153°, ll. in k. Aceton, Chlf., Bzl., Essigester, l. in h. A., weniger in k., wenig in h. Ä., swl. in k., so gut wie unl. in PAe. u. W. — *Salicindisäthylamin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}$ , beim Schütteln des Bromids mit  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in A. Nach 12 Stdn. Prod. mit A. gewaschen, aus h. A., dann PAe. Nadelchen, F. 102–103°, sl. in Chlf., Aceton, Bzl., zll. in Ä., ll. in h. A., wl. in k. PAe., fast unl. in W. Schmeckt bitter.  $[\alpha]_D^{30} = -26,05^\circ$  (in Chlf.). — *Tetraacetylsalicin-N-monomethylamin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_{10}\text{N}$ , aus Bromid bei 2-stdg. Kochen mit  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  lange Nadeln, F. 140–141°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, schwerer in h. A., swl. in k., in k. Ä. u. k. PAe., noch weniger in W.  $[\alpha]_D^{30} = -19,78^\circ$  u.  $-19,86^\circ$  (in Chlf.). — *Salicinmethylphenylamin*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}$ , aus der vorigen Verb. bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit  $\text{NH}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. nach Zugabe von h. W. Bei Eiskühlung Krystalle.  $[\alpha]_D^{30,5} = -36,23^\circ$  (in Aceton). — *Tetraacetylsalicintrimethylammoniumbromid*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{NBr}$  (IV.), beim Schütteln von Bromid mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  in absol. A. Nach 12 Stdn. Fl. im Vakuum eingengt. Nadeln, mit trockenem Ä. gewaschen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, F. 68°, beginnt bei 65° zu sintern.  $[\alpha]_D^{20} = -42,28^\circ$  u.  $-42,37^\circ$  (in W.). Sl. in W., A., Aceton, fast unl. in Ä., Chlf. u. Bzl., schmeckt sehr bitter. Wird bei 3-stdg. Kochen mit 5%ig.  $\text{HCl}$  im  $\text{CO}_2$ -Strom hydrolysiert zum *o*-Oxybenzyltrimethylammoniumchlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONCl}$ , mit W. verd. u. Phosphorwolframsäure gefällt. Gelber Nd. mit k. Barytwasser zers. Baryt im Filtrat gefällt, Fl. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HCl}$  angesäuert u. im Vakuum eingengt. Rückstand mit A. entwässert, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Ä. Feine Nadelchen, lufttrocken F. 96° im Krystallwasser (1 Mol.), wasserfrei (bei 100°) F. 200° unter Zers. Sl. in W., A., schwerer Aceton, fast unl. Bzl., Essigester, PAe., Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 979–92. 8/4. [10/2.] Budapest, Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) BEN.

Géza Zemplén und Alex Hoffmann, Über Salicinhodanid und Disalicindisulfid. (Vgl. ZEMPLÉN und KUNZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 979; vorst. Ref.) Tetraacetylsalicinhodanid (I.) entsteht aus Tetraacetylsalicinbromid. Während das analoge Tetraacetylglucosinhodanid mit  $\text{NH}_3$  in n. Rk. die Thioharnstoffverb. liefert (EMIL FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1377; C. 1914. I. 2051), geht I. unter Entacetylierung in das Disalicindisulfid (II.) über, das man bisweilen krystallisiert,



öfter als II. Sirup gewinnt, aus dem es als Octaacetylverb. isolierbar ist. Hydrolyse mit verd. Mineralsäure verwandelt II. in III.

*Tetraacetylsalicinrhodanid*,  $C_{22}H_{25}O_{10}NS$  (I.), aus Tetraacetylsalicinbromid und  $NH_4SCN$ , beide in trockenem h. Aceton, sofort Rk. Nach kurzem Kochen in k. W. gegossen. Aus absol. A. prismatische Krystalle, F.  $135^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +48,35^\circ$  (in Chlf.). Ll. in Chlf., Aceton, wl. in A., schwerer in Ä., fast unl. in PAe. Bei vorsichtiger Verseifung in A. mit NaOH, Verd. mit W., mit  $AgNO_3$  in Ggw. von  $HNO_3$  Nd. von AgS. Rhodangruppe auch mit  $FeCl_3$  nicht nachweisbar. Beim Kochen mit FEHLING'scher Lsg. Nd. von CuS. Beim Kochen mit A. keine merkliche B. einer Thiourethanverb. — *Octaacetyl-disalicindisulfid*,  $[(CH_3CO)_4C_6H_7O_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2S-]_2$ ,  $C_{44}H_{50}O_{20}S_2$ , beim Schütteln von I. fein pulverisiert mit bei  $0^\circ$  mit  $NH_3$  gesätt.  $CH_2OH$ . Nach 3 Tagen im Vakuum zur Trockne verdampft. Rückstand mit trockenem Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. 5 Stdn. stehen gelassen, dann in W. gegossen. Nd. in h. Aceton gel., filtriert, mit h. A. versetzt. Haarfeine lange Nadeln, F.  $188^\circ$ , ll. in Chlf. und h. Aceton, wl. in h. A., fast unl. in k. A., Ä. u. PAe.  $[\alpha]_D^{20} = +45,6^\circ$  (in Chlf.). — *Disalicindisulfid* (II.), beim Schütteln der Octaacetylverb. mit  $NH_3$  in  $CH_2OH$ . Nach 12 Stdn. im Vakuum eingedampft. Rückstand gelblicher Sirup in trockenem Essigester gel. Daraus mkr. Nadelchen. Aus h. W. F.  $193^\circ$ , kurz vorher Sintern.  $[\alpha]_D^{16} = -46,8^\circ$  (in Eg.). Sll. in h. W. u. Eg., l. in h. A. und k. Eg., wl. in k. W., A., h. Essigester, unl. in Ä. und Chlf. Beim Kochen mit FEHLING'scher Lsg. Nd. von CuS. Beim Kochen mit S-abspaltenden Oxyden der Schwermetalle wird vermutlich etwa die Hälfte des S als Metallsulfid abgetrennt, während die andere in oxydiertem Zustande im Molekül verbleibt. — *Bis-(o-oxybenzyl)-disulfid*,  $C_{14}H_{14}O_2S_2$  (III.), bei 2-stdg. Erhitzen des Octaacetyl-disalicindisulfids in A. suspendiert, mit verd. HCl (1,16) auf dem sd. Wasserbade. Fl. k. mit W., versetzt, überschüssige Säure mit  $CaCO_3$  abgestumpft, filtriert, A. auf dem Wasserbade vertrieben. In h. Bzl. gel. tropfenweise mit PAe. versetzt. Zunächst Nd. stark gefärbter harziger Prodd., mit mehr PAe. diamantglänzende Prismen, F.  $103^\circ$ , ll. in den üblichen organischen Solventien, wl. in PAe. und W. In wss. Alkalien ll. Aus den Lsgg. beim Ansäuern als Öl gefällt. Das Alkalisalz wird beim Kochen mit gelbem  $HgO$  zu einem roten Farbstoff oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 992—97. 8/4. [24/2.] Budapest. Org.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und Rosenblatt, *Untersuchungen über das Vorkommen des Mangans im Pflanzenreich*. (Ann. Inst. Pasteur 35. 815—19. Dez. 1921. — C. 1922. I. 358. 757.)

SPIEGEL.

D. H. Wester, *Über den Mangangehalt von Blumen*. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 16—20. 1/1. — C. 1922. I. 577.)

GROSZFELD.

Frederick B. Power und Victor K. Chesnut, *Die wohlriechenden Bestandteile der Pfirsiche*. Zu der Unters. wurde nur das Fruchtfleisch von reifen Pfirsichen verwendet. Die wohlriechenden Bestandteile der Frucht setzen sich zusammen aus Linalool, das nach der Hydrolyse aus Estern durch Oxydation zu Citral nachgewiesen wurde, aus Ameisen-, Essig-, Valerian- und Caprylsäure, die als Linalylester, die flüchtigen Säuren wohl auch zu einem gewissen Grade frei vorkommen, aus einer beträchtlichen Menge Acetaldehyd und aus sehr wenig eines Aldehyds von höherem Mol.-Gew. Ein winziger Betrag an Acetaldehyd konnte auch in der Ausdünstung ganzer reifer Früchte erkannt werden. Im Destillat des Fruchtfleisches ließ sich keine Spur Blausäure oder Benzaldehyd entdecken, woraus zu schließen

ist, daß Amygdalin nur in den Fruchtkernen vorkommt. Dagegen wurde im Destillat etwas Methylalkohol nachgewiesen, der wohl während der Dest. durch Hydrolyse eines Pektinmethylesters entstanden sein mag. — Durch Extraktion von konz. Pfirsichdestillat mit Ä. wird in einer Ausbeute von 0,00074% eine sehr geringe Menge äth. Öls als schwach gelbe, klare Fl. von äußerst angenehmem und intensiv pfirsichähnlichem Geruch gewonnen. Unter gewöhnliche Temp. abgekühlt resultierte eine feste, durchscheinende M., die mit winzigen Krystallen augenscheinlich eines Paraffin-KW-stoffs, F. ca. 52°, untermengt war. — Außer den oben erwähnten Linalylestern enthielt das Pfirsichöl noch etwas Acetaldehyd und Furfurol, wovon das letztere wohl der Einw. von organischen Säuren auf den Zuckergehalt der Frucht sein Dasein verdankt. Ebenso war *Cadinen* oder eine Verb., die dieselbe Farbenrk. gibt, vorhanden. Das äth. Pfirsichöl ist äußerst unbeständig und geht, wenn auch nur zeitweilig der Luft ausgesetzt, in eine schwarze, zähe M. ohne jeglichen Wohlgeruch über, was durchaus dem Charakter seiner Bestandteile entspricht. Wird das Öl sofort in einer Glasröhre luftdicht abgeschlossen, so scheint es unbeschränkt haltbar zu sein. — Infolge der leichten Zersetzlichkeit der Bestandteile bietet die genaue Nachbildung des natürlichen Pfirsicharomas anscheinend unüberwindliche Schwierigkeiten, besonders da die Linalylester auch im reinsten Zustand sich an der Luft rasch zersetzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1725—39. Juli [11/5.] 1921. Washington, Phytochem. Lab. of the Bureau of Chem.) BEHRLE.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Warren C. Vosburgh, *Einige Irrtümer beim Studium der Invertasewirkung*. Vf. geht, im Anschluß an eine Arbeit von NELSON u. VOSBURGH (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 807; C. 1921. I. 33) den Irrtümern nach, die bei der Unters. der Invertasewirkg. eine Rolle spielen, und sucht zu bestimmen, inwieweit sie sich verkleinern lassen. Es wurde gefunden, daß sich die Aktivität von *Invertase* verringert beim Verdünnen, u. zwar wechselnd je nach den Substanzen, die das zum Verdünnen gebrauchte W. enthält. Bei Anwendung von dest. W. ist der Verlust geringer als mit sehr schwachen Säuren, und bei nicht zu großer Verdünnung behält er auch bei mehrmaliger Best. dieselbe Größe, während mehrfach wiederholte Bestst. in Ggw. von HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wenig miteinander übereinstimmen. Wird die Invertaselsg. mit einer Rohrzuckerlsg. verd., so verliert sie weniger Aktivität, als wenn die verdünnende Lsg. keinen Zucker enthält, was wohl durch eine Schutzwirkg. des Rohrzuckers erklärt werden kann. Die Invertaselsg. hydrolysiert Sucrose schneller bei Verwendung von Acetat- oder Citratpuffern als Quelle der H-Ionen, wie wenn freie Essig- oder Citronensäure dazu benutzt wird. Verschiedene Invertaselsgg. geben auch verschiedenen großen Aktivitätsverlust bei der Verdünnung, so daß sie hiernach in mehr u. weniger stabile eingeteilt werden können. Verd. Lsgg. verlieren schneller an Aktivität während des Stehens als Vorratslsgg. (d. h. als die bei der Dialyse erhaltenen Lsgg.). Vorratslsgg. der stabileren Invertasedarst. werden auch langsamer schwächer an Aktivität als die der instabileren Darst. — Zur Blankbest. der Anfangsdrehung wurde durch besondere Verss. festgestellt, daß durch Kochen inaktivierte Invertase dieselbe spezifische Rotation hat wie aktive. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1693—1705. Juli [28/4.] 1921. New York, Columbia-Univ.)

BEHRLE.

H. Mießner und G. Baars, *Bakteriolyse und das Phänomen von d'Herelle*. Nach einer Schilderung über die Entw. der Tatsachen u. Ansichten bzgl. des Phänomens berichten Vf. über eigene Verss. über das Verh. von Kotfiltraten gegenüber Mikroorganismen aus der Coli-Typhusgruppe. Es gelang, aus dem Darminhalte mit Coli- und Paratyphusbakterien behafteter Ferkel und Affen Bakteriolyse mit Lösungsvermögen gegen aus dem Darm gezüchtete Erreger zu gewinnen. Tiere auf der

Höhe der Erkrankung oder im Genesungsstadium schienen am besten dazu geeignet. Einige Lysate zeigten sich nicht nur art-, sondern sogar stammsspezifisch, indem sie gleichartige Bakterien anderer Herkunft nicht lösten. Die Aktivität der Lysate ließ sich durch wiederholte Passagen erheblich steigern. Die lysoresistenten Bakterien wachsen in „Flatterformen“ (GILDEMEISTER); Lysate in solchen konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Die Hitzebeständigkeit scheint nicht bei allen Filtraten gleich zu sein. Wesentliche Heilerfolge mit den erhaltenen Lysaten sind nach den bisherigen Verss. zweifelhaft. — Vf. neigen der Ansicht zu, daß die D'HERELLE'schen Filtrate nicht ein lebendes ultravisibles Virus, sondern fermentartige Substanzen enthalten. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 207—13. 22/4. Hannover, Hyg. Inst. der Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

Oskar Bail und Tai Watanabe, *Versuche über spezifische Bakteriophagenwirkung.* (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 35. 169; C. 1922. I. 980.) Die Frage der Spezifität muß an den „Teilbakteriophagen“ studiert werden. Es sind jetzt auch aus dem Bakteriophagen „Krato“ zunächst 3 Teilbakteriophagen erhalten worden, die je für sich mit verschiedenen Bakterienstämmen weitergezüchtet wurden. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten: Großer Teilbakteriophage wirkt auf SHIGA-, FLEXNER- und CORD-Bacillen in jeweils etwas verschiedener Form auf Platte und in Brühe, vermehrt sich mit Shiga, mit Flexner unter qualitativer Veränderung, nicht mit Coli Kord. Mittlerer Teilbakteriophage wirkt auf Shiga, Flexner, Cord in jeweils verschiedener Form auf Platte und in Brühe, vermehrt sich mit Shiga, mit Flexner unter qualitativer Veränderung, nicht mit Cord. Kleiner Teilbakteriophage wirkt auf Shiga und Cord, nicht auf Flexner, vermehrt sich mit jenen, nicht mit diesem. Diese Züchtungsverss. mit dem Originalstamm ließen erst einen vierten Teilbakteriophagen erkennen, der zwar auf der SHIGA-Platte auch große Löcher bildet, sich aber mit dem CORD-Stamme vermehren ließ. Ähnlich gelang Zerlegung eines anscheinend einheitlichen Bakteriophagen „Link“ auf diesem Wege.

Es wird ferner an einem Beispiele gezeigt, daß nicht bei lebenden Bacillen allein Vermehrung der Bakteriophagen erfolgt, sondern daß lebende und dabei sich vermehrende Bakteriensubstanz erforderlich ist. (Wien. klin. Wchschr. 35. 362 bis 365. 20/4. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

### 3. Tierchemie.

S. Loewe, *Zur physikalischen Chemie der Lipoide. Die Durchwanderung von Methylenblau durch organische Lösungen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 42. 150; C. 1912. II. 1133.) Die Verss. wurden in einem 3-Phasensystem folgender Zus. und Anordnung ausgeführt. Die 1. Phase ist ein mit Methylenblau angefarbtes Gelatinesol, die 2. eine Auflsg. des zu untersuchenden Stoffes in einem organischen Lösungsm. *Chlf.*, *CCl<sub>4</sub>*, *Bzl.*, *Toluol* und *Ae.*, die den Farbstoff als solche nicht aufnehmen; die 3. Phase ist ein ungefärbtes Gelatinesol. Die Aneinanderschaltung geschah in einem  $\wedge$ -förmigen Glasgefäß derart, daß die Schenkel mit dem gefärbten 1. Phase), bezw. ungefärbten Gelatinesol (3. Phase) gefüllt wurden und dann mit der 2. Phase überschichtet wurden. Die untersuchten Substanzen lassen sich in 4 Gruppen einteilen: *Lecithin*, *Cephalin* (roh) und *Cerebrosid* (roh), die eine starke Färbung der 2. Phase veranlassen und auch in beträchtlichem Maße den Durchtritt in die 3. Phase gestatten; 2. Die Harze *Mastix*, *Danmark* und *Euphorbium*, bei denen das Phänomen entweder ganz ausbleibt oder nur ganz schwach auftritt; — 3. *Ceresin*, *Walrat* und sein Reinigungsprod. *Cetin* sowie *Wachs*, für die dasselbe gilt; — 4. *Wollfettprodd.*, die sich verschieden verhalten. — Ferner wurden noch einige chemisch einheitliche Substanzen geprüft: *Cholesterin*, *Stearinsäure*, *Tristearin*, *Tripalmitin*, *Triolein*, *Cholesterinacetat* und *Cholesterinstearat*, die entweder negative

Resultate gaben oder nur äußerst wenig Farbstoff aufnahmen. — Nur in den seltensten Fällen zeigte ein und derselbe Stoff in allen Lösungsm. das gleiche Verb. Die Aufnahme des Farbstoffs in die 2. Phase scheint auf einer Adsorption desselben an die kolloidal gel. Stoffe zu beruhen. Für das Phänomen selbst schlägt Vf. die Bezeichnung „*Auwoylse*“ vor. — Veranlaßt durch diese Verss. fordert Vf. eine präzisere Fassung des Begriffes „Lipoide“ die durch weiteren Ausbau des von ihm eingeschlagenen Weges ermöglicht werden dürfte. (Biochem. Ztschr. 127. 231—40. 28/2. 1922. [3/11. 1921.] Dorpat.)

OHLE.

**F. Malengreau**, *Der Bence-Jonessche Eiweißkörper*. Die Unterss. betreffen hauptsächlich die Rolle der Elektrolyte bei der Wiederauflösung des genannten, häufig wohl nicht einheitlichen Eiweißkörpers und auf die Koagulation der alkal. und der sauren Lsg. (Arch. internat. de physiol. 18. 151—60. 1921. Louvain, Lab. de chim. biol.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 461. Ref. SCHEMITZ.) SPIEGEL.

**Carl Th. Mörner**, *Ein Fall von vesicalem Cystinstein*. Der abgeplattete ovale Stein aus der Harnblase von 25,2 g Gewicht mit deutlicher konzentrischer Schichtung hatte in den verschiedenen Schichten in %:

Schicht	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Stromasubst.	Cystin	Feuchtigkeit
äußerste . . . . .	0,44	1,65	97,91	0,49
mittlere . . . . .	14,31	2,59	83,10	1,48
innerste . . . . .	19,41	3,85	77,01	2,08

Harnsäure, Oxalsäure, SO<sub>4</sub>, S und Tyrosin konnten nicht, Mg, NH<sub>4</sub> und Fett nur in Spuren nachgewiesen werden. (Upsala läkareförenings förhandlingar 26. 7 Seiten. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 359. Ref. v. KRÜGER.) SPIEGEL.

**R. Doerr und W. Berger**, *Beziehungen zwischen Virulenz und Vermehrungsgeschwindigkeit der Erreger*. (Dargestellt an der Naganainfektion der weißen Maus.) Bei einem lange Zeit durch Mäuse gegangenen Naganastamm trat der Exitus der geimpften Mäuse regelmäßig ein, wenn die Zahl der Trypanosomen im emm Blut einen bestimmten Wert erreicht hatte. Inkubationsdauer und Gesamtdauer der Infektion waren von der Menge der intraperitoneal inokulierten Trypanosomen abhängig. Die kleinsten noch wirksamen Trypanosomenmengen töteten weiße Mäuse in längstens 10 Tagen. Die Zunahme der Trypanosomenzahl erfolgte derart, daß sich ihre Zahl von der Impfung an bis zum Exitus alle 7 Stdn. verdoppelte. Diese Verdoppelungszeit (scheinbare Generationsdauer) besaß bei verschiedenen Mäusen und bei derselben Maus zu verschiedenen Zeiten fast die gleiche Dauer. Ringerlag. wirkt auf Naganatrypanosomen giftig ein. Durch NaCl-Lsg. oder Ringerlag. bis zur Toleranzgrenze beeinflusste Trypanosomen bezw. die Abkömmlinge solcher Exemplare zeigten in der Maus die gleiche Verdoppelungszeit wie der unbeeinflusste Stamm. Ebenso wenig wirkte kurzdauernder Aufenthalt der Trypanosomen im Meerschweinchen. Viermonatige Meerschweinchenpassage hatte den Effekt, daß bei der Rückübertragung auf weiße Mäuse die Inkubationszeit und die Gesamtdauer der Infektion verlängert erschien. Nach der Inokulation mit einer bezw. mit vereinzelt Passagetrypanosomen verendeten die Mäuse erst nach 14—15 Tagen. Die Verdoppelungszeit war nur für die ersten Stadien der ersten Mauspassage der Meerschweinchenentrypanosomen beträchtlich (bis auf 14,7—16,5 Stdn.) verlängert, nahm dann ab, um noch in den Endphasen der ersten oder während der zweiten bis dritten Passage das ursprüngliche Minimum zu erreichen. Für die Naganainfektion der weißen Maus geht der Begriff der Virulenz vollständig in den der Vermehrungsgeschwindigkeit über. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 319—43. 20/3. Basel, Hyg. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

#### 4. Tierphysiologie.

**K. Hasebroek**, *Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der*

*Schmetterlinge. II. Über die physiologische Entstehung des Großstadtmelanismus des Hamburger Nachtfalters Cym. or F. ab. albigensis Warn.* (I. vgl. Fermentforschung 5. 1; C. 1921. III. 1171.). I. Zur Frage der Existenz einer Dopaoxydase. Die Angaben von PRZIBRAM, DEMBOWSKI und BRECHER (Arch. f. Entwicklungsmechan. d. Organismen 48. 140; C. 1922. I. 55) machten eine Nachprüfung erforderlich, ob es sich bei dem früher (l. c.) beschriebenen „Dopamelanismus“ des Falters wirklich um eine selbständige Dopaoxydase oder lediglich um Tyrosinase handle. Die Nachprüfungen unter Bedingungen, die jenen Angaben Rechnung trugen, führten aber zu Ergebnissen, die im Verein mit den früheren Vf. veranlassen, an der ersten Annahme festzuhalten.

II. Die Spezifität von Dopa und Tyrosin als Melaninvorstufen bei der Cym. or. Mit Hydrochinon, Adrenalin, Tryptophan, p-Kresol, Homogentisinsäure, Resorecin, Pyrogallol, Brenzkatechin und Protocatechusäure konnte keine annähernd ähnliche Rk. in Schwarz wie bei Dopa und Tyrosin erhalten werden, die danach als spezifisch für einen künstlich zu erzeugenden Melanismus angesprochen werden können. Es werden Tatsachen angeführt, die dafür sprechen, sie auch als Pigmentvorstufen bei der natürlichen Melaninbildung anzusehen.

III. Die Melaninvorstufen als ausschlaggebende Faktoren für die natürliche Entstehung der melanistischen Cym. or ab. albigensis. Durch Reaktionsprüfungen der blutfreien Organe der Raupen durch die betreffenden Blutoxydasen wird gefunden, daß einerseits beim melanistischen Organismus mit Dopa und Tyrosin verwandte Pigmentvorstufen im Gewebe reichlicher vorhanden sind als beim nichtmelanistischen, während im Gehalte an Oxydasen sich derartige Unterschiede nicht finden. Der eigentliche Grund für die Entstehung des Großstadtmelanismus ist daher in primärer Vermehrung der Melaninvorstufen im Zellengewebe zu suchen.

IV. Futterpflanze und Raupe der Hamburger Cym. or unter einer spezifischen melanisierenden Beeinflussung durch Großstadtstaub und Großstadtniederschläge. Es ergab sich, daß auf den Blättern von *Populus tremula* ähnliche Melaninvorstufen entstehen können, wie sie auch für den Falterorganismus spezifisch melanisierend sind. Es gelang weiterhin, im Hamburger Stadtstaub und in geringerem Grade auch im Ruß Stoffe nachzuweisen, die sowohl in den Pflanzenzellen wie in den Zellen des überlebenden Raupenbalges eine verstärkte Melaninfällung spezifischer Art bewirken.

V. Die natürliche Entstehungsweise des Melanismus des Hamburger Cym. or ab. albigensis. Diese wird folgendermaßen abgeleitet: Der Einfluß der Großstadtdunstatmosphäre führt auf dem Atemwege über die Tracheen zu einer Stoffwechseländerung in den Schuppenelementen, die mit einer Anreicherung von dopaähnlichen Melaninvorstufen einhergeht. Bewiesen wird die Stoffwechsellumsteuerung durch die für den Melanismus charakteristisch veränderte Form und Gestalt der ganzen Schuppe. Gegen Aufnahme von Melaninvorstufen auf dem Darm- und Blutwege durch die Nahrung sprechen die Ergebnisse von mit Dopa und Tyrosin angestellten Fütterungs- und Injektionsvers. (Fermentforschung 5. 297—333. 8 Tafeln. 16/3. 1922. [6/12. 1921.] Hamburg.) SPIEGEL.

Albert A. Epstein, *Beobachtungen über Pankreaslab.* Labwrkg. tritt in Pankreaspräparaten erst bei Erhitzen der Lsgg. auf ca 60°, Zusatz von HCl, kolloidalem Fe, Uranylacetat, A., Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konz. NaCl-Lsgg. u. a. ein. Auch durch Zusatz von peptischen Verdauungsprod. aus Gliadin und WITTESCHEM Pepton, durch Serum von mit Pankreasextrakt immunisierten Kaninchen wird das Lab ferment freigemacht. Bei allen Verf. entsteht ein Nd., dessen Beseitigung das Lab hervortreten läßt. Dieses steht mit dem Trypsin in engster Verb., es ist ein Eiweißkörper, nicht fällbar durch kolloidales Eisen, wird bei 82—85° koaguliert, ist sehr

hygroskopisch und eine Säure. Es wirkt nur in Ggw. von Ca, welches entweder zugesetzt oder in ionisierte Form gebracht werden muß. Wahrscheinlich sind Lab und Trypsin nur zwei Phasen ein und desselben Fermentes. Das Lab ist im Pankreasextrakt nicht als Zymogen, sondern als Ferment vorhanden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 3—6. 1921. New York City, Mount Sinai Hosp.; Ber. ges. Physiol. 11. 541—42. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

W. v. Buddenbrock und G. v. Rohr, *Über die Ausatmung der Kohlensäure bei luftatmenden Wasserinsekten*. Dytiscuslarven entfernen doch, entgegen der Auffassung von A. KROGH, die Atmungs- $\text{CO}_2$  aus ihrem Leib durch die Tracheen, nicht direkt durch die Haut. Die alte Annahme besteht zu Recht. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 194. 218—23. 24/3. 1922. [24/12. 1921.] Berlin, Zool. Inst.) MÜ.

Clarence A. Smith, Olaf Bergeim und Philip B. Hawk, *Die antiskorbutische Wirkung von Erdbeeren*. Tägliche Zufuhr von 10 cem frischem oder 5 Minuten gekochtem Erdbeersaft vermochte Meerschweinchen, die bei einer Kost aus Hafer, Milch und Heu skorbutisch geworden waren, zu heilen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 22. 1921. Philadelphia, JEFFERSON med. coll.; Ber. ges. Physiol. 11. 491—92. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

J. F. Mc Clendon und Harry Bauguess, *Experimentelle Rachitis*. Die Erscheinungen wurden vermißt bei einer Kost, deren Hauptbestandteil weißes Weizenmehl bildete; deren günstige Wrkg. wird auf den Gehalt an Casein und die daraus entstehende  $\text{H}_2\text{PO}_4$  bezogen. Bei Ersatz des Caseins durch Edestin oder Lactalbumin traten die Knochenschädigungen ein und wurden auch nicht durch Zugabe von Weizenkeimlingen oder Spinat herabgesetzt, so daß Mangel an Vitamin A nicht dafür verantwortlich gemacht werden kann; ebenso wenig Mangel an Vitamin B, da auch Zugabe von täglich 0,5 g Butter ohne Wrkg. blieb. Die ernährungs-kranken Tiere hielten Ca zurück. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 59—61. 1921. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 11. 488. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

C. Heymans, *Einfluß der Kastration auf den Atmungswechsel, die Ernährung und den Hungerzustand*. Kapaune hatten um 20—30%, partiell kastrierte Hähne um 10—20%, geringeren Gaswechsel als n. Hähne. Dementsprechend nahmen jene bei geringerer Nahrungsaufnahme mehr an Gewicht zu und sind sie gegen Hunger weit widerstandsfähiger. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 19. 323—31. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 496. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Ernst Joël, *Über die Reizwirkung der Nahrung im Purinstoffwechsel*. Während bei n. Fleischnahrung im Harn nur ein Bruchteil der der eingeführten Purinmenge entsprechenden Harnsäure erscheint, wird nach genügend kleinen Fleischmengen im Verhältnis zu den zugeführten Purinen ein Überschuß von Harnsäure ausgeschieden. Die im Urin auftretende Harnsäure entsteht nicht unmittelbar durch Abbau der Nahrungsnuceine, sondern ist als Prod. eines Reizes anzusehen, der von der Nahrung selbst ausgeübt wird. (Klin. Wechschr. 1. 735. 8/4. Berlin, 4. med. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

Fr. v. Gröer und W. v. Jasinski, *Über die Beeinflussung der Schmerzempfindlichkeit der Haut durch Quarzlampebestrahlung*. Sofort nach der Quarzlampebestrahlung ist eine Hypalgesie der bestrahlten Haut nachzuweisen, welche durch Verlängerung der Latenzzeiten der Schmerzempfindung nach Anwendung genau temperierter Wärmereize zum Ausdruck kommt. Diese Hypalgesie ist jedoch von sehr kurzer Dauer und schlägt höchstens 1 Stde. nach der Bestrahlung in eine sehr starke Hyperalgesie um, welche durch außerordentliche Verkürzung der Latenzzeit gekennzeichnet ist. (Klin. Wechschr. 1. 683—84. 1/4. Lemberg, Kinderklin. d. Univ.) BORINSKI.

**Lepelne**, *Zur intravenösen Injektion in Öl gelöster Medikamente (Menthol-Eucalyptolinjektionen) und zur intravenösen Camphertherapie.* Intravenöse Einspritzungen einer Lsg. von 5% Menthol und 10% Öl. Eucalypti in Olivenöl verursachten beim Kaninchen keinerlei schädliche Wrkgg. Schädliche Ölwrkgg., Gehirnblutungen, Herzmuskelblutungen und größere Lungenblutungen treten nur bei großen Einzelgaben auf und lassen sich anscheinend durch vorsichtige Dosierung und Einspritzung vermeiden oder auf ein unbedeutendes Maß einschränken. Beim Menschen dürfen nur kleine Einzelgaben in größeren Abständen bei langsamer Injektion und unter ständiger Kontrolle des Urins verwandt werden. Bei der Camphertherapie ist Öl als Lösungsmittel bedenklicher, weil sie häufigere und größere Einzelgaben verlangt. Verss. mit *Cadecholleg.*, die durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  klar hergestellt wurde, und ebenso mit *Perichol* (Kombinationsverb. von Cadechol und Papaverin) ergaben, abgesehen von starken Entzündungen an der Injektionsstelle, keine Schädigungen. (Klin. Wechs. I. 670—73. 1/4. Königsberg, Med. Univ.-Klin.)  
BORINSKI.

**John H. Musser jr.**, *Der Einfluß von anorganischem Eisen auf die Blutregeneration nach Aderlaßanämie.* Vf. fand in einigen Verss. schnelleres Einsetzen der Regeneration, deren Maximum aber von den Kontrolltieren ebenso schnell erreicht wurde, in anderen keinen Einfluß des anorganischen Fe. (Arch. of internat. med. 28. 638—48. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 505. Ref. MÜLLER.) SPIEGEL.

**Augusto Navarro-Martin**, *Über die Verwendung von aminophenylarsinsaurem Natrium bei Behandlung der Trypanosomenkrankheiten.* Das von FOURNEAU (Ann. Inst. Pasteur 35. 571; C. 1921. III. 1442) hergestellte 3-amino-4-oxyphenylarsinsaure Na („Nr. 189“), war schon von EHRlich u. HATA untersucht, dann aber wegen zu großer Giftigkeit verworfen worden. Es hat nach Vf. aber bei mit Trypanosomen infizierten Mäusen einen therapeutischen Koeffizient (Heildose: Dosis tolerata) von 1:5 gegenüber Atoxyl 1:2 und Aminophenylglycin 1:3. In Verdd. 1:6 bis 1:3 erzeugt es, subcutan injiziert, weder Schmerzen noch Nekrosen oder Ödem. (Ann. Inst. Pasteur 36. 38—45. Jan. 1922. [7/10. 1921.] Paris, Inst. PASTEUR.) MÜLLER.

**C. Levaditi** und **A. Navarro-Martin**, *Therapeutische Wirkung von Oxyaminophenylarsinsäure bei Hühnerspirillose und experimenteller Kaninchensyphilis.* (Vgl. NAVARRO-MARTIN, Ann. Inst. Pasteur 36. 38; vorst. Ref.) 3-amino-4-oxyphenylarsinsaures Na (Nr. 189) und sein Acetylprod. schützen vor experimenteller Syphilisinfektion von Kaninchen, sowie Hühnerspirillose und heilen sie. In letzten Fall sind aber 0,1—0,2 g pro kg zur sicheren Heilung und zum Schutz vor Recidiv erforderlich. Der therapeutische Koeffizient ist 1:4, bei Salvarsan 1:8. Diese geringere Wirksamkeit wird aber dadurch ausgeglichen, daß bei der Injektion von 189 keine lokalen Störungen auftreten und die Wrkng. schnell eintritt. Die Tiere zeigen auch keinerlei Allgemeinstörungen. Man kann in W. oder Öl injizieren. (Ann. Inst. Pasteur 36. 46—52. Jan.) MÜLLER.

**L. Fournier**, **L. Guénot** u. **A. Schwartz**, *Erste Ergebnisse der Syphilisbehandlung mit Oxyaminophenylarsinsäure (Natriumsalz) oder „189“.* 50 Syphilitiker, davon 30 mit Schanker oder florider sekundärer Lues, der Rest mit älterer Lues ohne neues Recidiv. Andere Arsenikalien oder Hg waren schlecht vertragen worden. — Lsgg. von 189 in dest. W., 10—12 Injektionen mit 1—2 Tagen Pause, Dosis 0,6 bis 1,8 g pro Injektion, Summe: 6—20 g. — Primäre und sekundäre Symptome verschwinden „rapid“, vereinzelt trat Recidiv nach der ersten Serie von Injektionen auf. Meist keine störende Lokal- oder Allgemeinwrkng., selten am 1. Abend Fieber und HERXHEIMERSche Rk. — „Wassermann“ wird nur langsam, meist nach der 2. Serie von Injektionen, schwächer positiv oder negativ. — Die Wrkng. auf das Allgemeinbefinden ist hervorragend. „Man sollte es daher in jedem Fall anwenden“.

außerdem, wenn die Arsenoverbb. schlecht vertragen werden, bei Kachexie usw. (Ann. Inst. Pasteur 36. 53—62. Jan.) MÜLLER.

**Y. Airila**, *Über die Einwirkung des Norcamphers oder Bicyclo — (1, 2, 2) heptanons — 2 auf das Herz des mit Chloralhydrat vergifteten Winterfrosches*. Während das n. Herz kaum beeinflusst zu werden scheint, wurde am mit Chloralhydrat vergifteten Zunahme der Frequenz mit vollständigerer Systole und Diastole beobachtet. (Acta soc. med. fennic. „Duodecim“ 3. 1—8. 1921. Helsinki, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 557. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

**Johannes Burmeister**, *Vergleichende Untersuchungen über das Verhältnis von Chinin und einigen seiner Derivate zu verschiedenen hämolytischen Vorgängen*. Chinin fördert die Hämolyse durch Laugen, CO<sub>2</sub>, Hypotonie, Thymol, Saponin und hemmt die durch Säuren, Komplement, Amylalkohol. Säuren hemmen, Laugen fördern umgekehrt die Chininhämolyse. Geringe Chininmengen festigen die Zellkolloide durch Lecithinfällung, wie Ca, größere lösen sie, wie die Narkotica. Diese weitgehende Übereinstimmung spricht für Auffassung der Chininwrkg. als Zellnarkose. Bei therapeutischen Chinindosen ist Verminderung der Permeabilität der Zellgrenzschichten anzunehmen. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 194. 182—94. 24/3. 1922. [1/12. 1921.] Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenh.) MÜLLER.

**Emil Abderhalden und Olga Schiffmann**, *Weitere Untersuchungen über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Substanzen mit spezifischer Wirkung*. VII. Mitteilung. *Chemotaktische Versuche an Paramaecien und Untersuchungen über die Geschwindigkeit ihrer Teilung unter dem Einfluß von Optonen aus verschiedenen Organen*. (VI. vgl. ABDERHALDEN und GELLHORN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 47; C. 1922. I. 479.) Die Ergebnisse der an Paramaecien angestellten Unterss. wurden in folgendem zusammengefaßt, so weit die nur für kurze Dauer berechnete Versuchsordnung Schlüsse ermöglicht: Optone aus Corpus luteum, Hypophyse, Ovarium, Schilddrüse und Thymus wirken in Verdünnungen bis 1:100 tödlich oder negativ chemotaktisch, in stärkeren jedoch positiv taktisch auf Paramaecien. Spezifische Wrkgg. der einzelnen Optone konnten nicht beobachtet werden. Optone aus Thymus, Testes und Schilddrüse steigern die Teilungsintensität der Paramaecien, solche aus Hypophysis und Corpus luteum wirken hemmend auf sie ein. Durch Gewöhnung kann im Hypophisoptone die Hemmung überwunden werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 206—17. 24/3. 1922. [20/12. 1921.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**K. Furukawa**, *Experimentelle Untersuchungen zur chirurgischen Anämiebehandlung durch Autotransfusion von Blut*. Durch Phenylhydrazin hervorgerufene Anämien wurden nach der Methode von NASWITIS (Dtsch. med. Wchschr. 48. 187; C. 1922. I. 989.) mittels Transfusionen des eigenen Blutes des erkrankten Individuums günstig beeinflusst. Es ist darauf zu achten, daß das gefrorene und wieder aufgetaute Blut vor dem Gebrauch mehrere Stdn. bei Zimmertemp. stehen muß, weil es frisch giftig wirkt. (Klin. Wchschr. 1. 723—25. 8/4. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Max Loewenthal**, *Über die Wirkungen des inneren Sekrets der Keimdrüsen auf den Blutdruck*. Vf. bringt ein eingehendes Referat der Arbeiten, in denen die Einw. der Keimdrüsen auf den Blutdruck behandelt wird, und kommt zu dem Schluß, daß das innere Sekret des Hodens keine direkte Wrkg. auf den Blutdruck ausübt, aber den Tonus des Sympathicus steigert; dadurch werden Reize, die durch den Sympathicus auf den Blutkreislauf wirken, verstärkt. Andererseits steigert das innere Sekret des Ovariums den Vagustonus, wirkt aber zugleich örtlich gefäßerweiternd und kann somit den Blutdruck senken, wenn nicht eine Gefäßverengung in anderen Gefäßgebieten stattfindet. (Klin.-therapeut. Wchschr. 28. 355—61. 1921. Berlin, III. med. Klin. der Univ.) VAN REY.\*\*

**Hermann Marcks**, *Untersuchungen über ein neues subcutan anwendbares Antipyreticum „Novalgin“*. Novalgin (Herst.: Farbwerke vormals MEISTER LUCIUS und BRÜNING, Höchst a/M.), phenyldimethylpyrazolonmethylamidomethansulfonsaures Na, ist ein weißes, geruchloses, fast geschmackloses, krystallinisches Pulver, in W. und Methylalkohol leicht, in A. wl. und in Ae. unl. Die Substanz und die daraus hergestellten Lsgg. sind vor Licht geschützt aufzubewahren. Die wss. Lsg. muß klar und neutral sein. Das intravenös und subcutan angewendete Mittel hat sich bei Fieber und besonders bei Staupe der Hunde gut bewährt. Seine Giftigkeit ist gering. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 30. 170—71. 1/4. Hannover, Med. Klin. d. Tierärztl. Hochschule.)

BORINSKI.

**Robert A. Hatcher und Soma Weiss**, *Weitere Beobachtungen über den Sitz der Brechwirkung der Digitaliskörper*. Der Effekt wird nicht durch direkte Einw. auf das Brechzentrum, sondern offenbar durch Reizung des Herzens, das mit jenem hauptsächlich durch den Sympathicus, zum Teil auch durch den Vagus in Verb. steht, hervorgerufen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 7—8. 1921. New York City, Cornell Univ. med. coll.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 557—58. Ref. JOACHIMOGLU.)

SPIEGEL.

**Yandell Henderson und Howard W. Haggard**, *Die physiologischen Grundlagen, welche die Ventilation beherrschen, wenn die Luft mit Kohlenoxyd verunreinigt ist*. Der Inhalt ist bereits in einer anderen Arbeit (vgl. HENDERSON, HAGGARD, TEAGUE, PRINCE und WUNDERLICH, Journ. of industr. Hyg. 3. 79ff.; C. 1922. I. 374) ausführlicher wiedergegeben. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 229—36. März. New Haven [Conn], Yale Univ.)

SPIEGEL.

**Ernst Mendel**, *Isolierte Lähmung des N. axillaris infolge von Kohlenoxydvergiftung*. Vf. beschreibt einen Fall von Axillarisparesie nach CO-Intoxikation. (Klin. Wehschr. 1. 655. 1/4. Berlin, Krankenb. d. Jüd. Gemeinde.)

BORINSKI.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Marta Fraenkel**, *Das Verhältnis der Induktionsschließungs- und Öffnungszuckungen bei direkt gereizten und durch Narkotica oder Verletzung geschädigten Muskeln*. Bei schnellem Eintritt der Narkose nehmen Schließungs- und Öffnungszuckung nahezu gleichmäßig ab und verschwinden etwa gleichzeitig, bei unvollständiger Narkose verschwindet die erste früher, die zweite nimmt nur an Höhe ab. Wenn ein Narkoticum anfangs die Zuckungshöhen steigert, kann bei unvollkommener Narkose die Öffnungszuckung noch höher als n. sein, während die Schließungszuckung schon fehlt. Die Empfindlichkeit des Muskels für die Steilheit des Stromes nimmt bei niedrigen Konz. des Narkoticums zu, ebenso wie bei gesteigertem Ca-Gehalt. Der Erregungsvorgang bleibt zu Beginn der Narkose unbeeinflusst, nur findet eine Störung der Wrkg. der „Verkürzungssubstanz“ auf die kontraktilen Teile des Muskels statt. — Mechanische Schädigung des n. Muskels bewirkt Abnahme der Zuckungshöhen. Bei Abtötung des Muskelendes findet man manchmal „wirkliche“ Umkehr der Zuckungshöhen bei Schließung und Öffnung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 20—44. 24/3. 1922. [12/11. 1921.] Frankfurt a/M., Inst. f. animale Physiol.)

MÜLLER.

**Albrecht Bethe, Marta Fraenkel und Josef Wilmers**, *Die chemische Kontraktur des narkotisierten Muskels im Vergleich zu der des normalen*. (Vgl. FRAENKEL, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 20; vorst. Ref.) FICK hat die Hypothese vertreten, daß im Muskel durch Reizung eine Verkürzungssubstanz gebildet wird, die auf die kontraktilen Teile einwirkt. Vf. sahen, daß völlig narkotisierte, auf elektrischen Reiz nicht mehr reagierende Muskeln durch  $\text{CHCl}_3$ , Säuren u. Alkalien noch reversibel zur Kontraktur gebracht werden können. Die Latenzzeit für  $\text{CHCl}_3$  ist in Narkose wesentlich kürzer als n., die Kontrakturkurve steiler. Die Art des Narko-

tiums ist für Chlf.-Kontraktur ohne Bedeutung, bei Säuren und Alkalien aber wesentlich. Manche setzen diese Kontraktur herab, manche steigern die Steilheit der Kontrakturkurve. Somit kann die chemische Kontraktur von der mechanischen Anspruchsfähigkeit auf elektrischen Reiz völlig unabhängig sein. Der elektrische Reiz wirkt am n. Muskel auf 4 verschiedenartige Vorgänge: 1. Es wird elektrische Energie erzeugt. („Elektrogonie“), zum Teil infolge durch den Reiz hervorgerufene Änderungen der Konz. — 2. Chemische Umsetzungen treten ein, die die Ursache mechanischer Erscheinungen sind. — 3. Die Wärmetönung („Thermogonie“), steht vornehmlich mit den chemischen, weniger mit den mechanischen Änderungen im Zusammenhang. — Selbständig ändern kann sich nur der mechanische Vorgang (4). — Die chemische Kontraktur ist nicht der Ausdruck eines Erregungsvorganges, da sie noch bei tiefer Narkose n. sein kann. Die chemischen Stoffe wirken direkt auf die kontraktile Teile. Die Steigerung der Kontraktur erklärt sich aus Veränderung der Substanz selbst. Daß gewisse Narkotica die Kontraktur herabmindern, erklärt sich daraus, daß das Narkotikum die Kontraktur-bewirkenden Stoffe von den Oberflächen der kontraktile Teilchen fernhält. — Der Entstehungsort der wirklichen Kontraktursubstanzen liegt außerhalb der kontraktile Teilchen des Muskels. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 45—76. 24/3. 1922. [4/11. 1921.] Frankfurt a/M., Inst. f. animale Physiol., THEODOR STERN-Haus.) MÜLLER.

Herrmann Weiss, *Über den Einfluß der nicht erregenden Dauerdurchströmung auf den Permeabilitätszustand von Froschmuskeln.* Schickt man einen elektrischen Strom durch Froschmuskeln, ohne sie in sichtbare Kontraktion zu versetzen, so findet man vermehrte Phosphorsäureausscheidung an die umgebende Fl., früheres Auftreten der K-Lähmung und verminderte Erregbarkeit an allen Muskelteilen, besonders an den Ein- u. Austrittsstellen des Stromes. Alle diese Erscheinungen sind voll reversibel. Die Permeabilität der Muskelgrenzschichten ist also gesteigert, benso wie dies bei der Ermüdung gefunden worden ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 152—67. 24/3. 1922. [5/12. 1921.] Frankfurt a. M., Physiol. Inst.) MÜ.

Leo Lührse, *Die Beziehungen zwischen Kautätigkeit und Motilität des Magens auf Grund experimentell-physiologischer Versuche.* Bei einem Hunde mit Duodenalfistel, der mit 200 ccm W. durch Magensonde gefüttert wurde, wirkte Anregung der Kautätigkeit (Kauen von Holz, hartem Fleisch) nicht auf die Magenmotilität. — Scheinfütterung oder Reiz der Geschmacks- oder Geruchsnerve wirken ebensowenig auf die Magenentleerung. Nur die Sekretion wird angeregt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 109—17. 24/3. 1922. [28/11. 1921.] Stettin.) MÜLLER.

P. Sainton, E. Schulmann und Justin-Besançon, *Die Glykämie bei den Basedowkranken.* Nach den Unterss. der Vf. besteht beim Basedow keine ausgesprochene Hyperglykämie und kein Parallelismus zwischen hohem Blutzucker und Schwere der Erkrankung. Auch die Beeinflussbarkeit durch Adrenalin, Hypophysen- und Schilddrüsenextrakt ist nicht typisch. Es wird angenommen, daß es sich beim Basedow um eine endokrine Systemerkrankung handelt, eine Störung im Zusammenwirken von Schilddrüse, Nebenniere und Pankreas. (Presse méd. 29. 735—38. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. II. 511. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

W. Berg, *Sind die Schollen des in den Leberzellen gespeicherten Eiweißes vital präformierte Gebilde?* Die in Tropfen- oder Schollenform in den Leberzellen gespeicherten Eiweißmassen sind präformiert, intra vitam vorhanden. Sie werden nur in ihrem Aussehen durch die histologischen Prozeduren verändert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 102—8. 24/3. 1922. [21/11. 1921.] Königsberg i. Pr., Anatom. Inst.) MÜLLER.