Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I. Nr. 26. (Wiss. Teil.) 28. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Wolff, *Dr. Wilhelm Fahrion.* Nekrolog. (Farben-Ztg **27**. 1723. 1/4.) PFLÜ.

A. Sommerfeld, *Atomistik.* Zusammenfassender Vortrag über die Ergebnisse der Erforschung der Atomstruktur. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **66**. 149—53. 18/2. 1922. [Oktober 1921.*].) PFLÜCKE.

P. Lenard, *Experimentelle Atomistik.* Vf. gibt in seinem Vortrage ein Bild, auf welchem experimentellen Wege man zu der heutigen Anschauung über die Atomstruktur gekommen ist. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **65**. 1253—59. 3/12. [17/9.*] 1921. Heidelberg.) PFLÜCKE.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe, G. Urbain, *Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1921—22.* Die Kommission hat auf Grund der im Berichtjahre erschienenen Neubestst. folgende Änderungen beschlossen: Al 27,0, Bi 209, Tu 169,9, Si 28,1. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1751—53. Aug. 1921.) R. J. MEY.

Gregory Paul Baxter, *Achtundzwanzigster Bericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1921 veröffentlichte Bestimmungen.* Vf. gibt, wie alljährlich, einen erweiterten Bericht über die Beschlüsse der „internationalen" Kommission (vgl. CLARKE, THORPE und URBAIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1751; vorst. Ref.) und bespricht kurz die gesamte Atomgewichtsliteratur des Jahres 1921 mit ausführlicher Wiedergabe des Zahlenmaterials. Es wird außerdem ein Beschluß des „Zweiten internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie" mitgeteilt (Brüssel, Juni 1921), nach dem die „Internationale Atomgewichtskommission" zu einer „Komission der chemischen Elemente" erweitert werden soll, deren Tätigkeit sich auch auf die Frage der Isotopen und der radioaktiven Stoffe erstrecken soll. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 427—37. März. [27/1.] Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) R. J. MEYER.

Jacques Loeb, *Elektrische Ladungen kolloidaler Teilchen und anomale Osmose.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. **4**. 351; C. **1922**. I. 756.) Es wird untersucht, ob sich an der Oberfläche fester Gelatine außer den für das DONNANsche Gleichgewicht maßgebenden Potentialen noch Adsorptionspotentiale finden Letztere nämlich sind unabhängig von der Ionisierung des Proteins. Studiert wurde die Frage an Hand der anomalen Osmose, d. h. einer Osmose, bei der die rein osmotischen Kräfte von elektrischen Kräften überlagert sind. Es addiert sich hierbei ein elektrischer Transport von Teilchen zum rein osmotischen Transport. Wie in den vorhergehenden Unterss. wurden Salzlsgg. von bekannter p_H, aber verschiedener Konz. in Kollodiumsäckchen gebracht, die mit Gelatine ausgekleidet waren. Die Säckchen wurden in 350 ccm W. von der gleichen p_H, aber frei von Salz, getaucht. In der graphischen Darst. der Transportkurven für verschiedene Konzz. von $CeCl_3$, $CaCl_2$, NaCl, Na_2SO_4 und Rohrzucker mit $p_H = 3,0$ nach Zusatz von HCl u. einer salzfreien äußeren HCl-Lsg. von gleichfalls $p_H = 3,0$ steigen zuerst die Kurven für $CeCl_3$, $CaCl_2$ u. NaCl bis zur Konz. M/32, sinken dann u. steigen wieder bei einer Konz. von M/4. Die Kurven für Rohrzucker u. Na_2SO_4 beginnen erst bei M/32 bezw. M/8 zu steigen. Der Wassertransport nimmt also zu mit der Wertigkeit der Kationen u. verhält sich umgekehrt zur Wertigkeit der Anionen, wenn die [H'] der Salzlsg. u.

des W. jenseits der Membran gleich sind u. wenn beide auf der Säureseite des isoelektrischen Punktes der Gelatine liegen. Der elektrische Wassertransport nimmt anfangs zu mit steigender Konz. der Lsg. bis zu einem Maximum bei M/32. Bei weiterer Zunahme der Konz. nimmt der Transport ab, bis eine Konz. von etwa M/4 erreicht ist. Der sodann folgende Anstieg ist rein osmotischer Natur. Das oben angegebene Verb. zur Wertigkeit der Kationen u. Anionen leitet sich ab vom Einfluß des Salzes auf die Potentialdifferenz, insofern nämlich die positive Ladung der Lsg. ebenso steigt wie die Valenz der Ionen. Nach der von PERRIN modifizierten HELMHOLTZschen Formel: $v = \frac{q \cdot \varepsilon \cdot E \cdot D}{4\pi \cdot \eta \cdot L}$ stellt v die Menge der elektromotorisch transportierten Fl. dar, q den Capillarquerschnitt, ε die Potentialdifferenz zwischen den beiden Schichten innerhalb der Capillare, E die äußere elektromotorische Kraft, D die dielektrische Konstante des Mediums, η den Koeffizienten der inneren Reibung, L die Distanz der äußeren Elektroden. Bei der anomalen Osmose wird E nicht durch eine äußere Potentialdifferenz geliefert, sondern durch eine Potentialdifferenz innerhalb der Membran, die ihren Ursprung in den Differenzen zwischen den Lsgg. auf beiden Seiten der Membran hat. ε ist in diesem Spezialfall die Potentialdifferenz zwischen der Fl. innerhalb der Poren u. der Wand der Gelatineschicht. Die Wrkg. auf E nimmt zu mit wachsender Konz. der Lsg. und ist wohl im wesentlichen das Resultat des Diffusionspotentials. Umgekehrt ist das Sinken der Transportkurven auf den Einfluß der Salze auf ε zurückzuführen. Nach dem DONNANschen Gleichgewicht muß die Fl. innerhalb der Poren auf $p_H = 3{,}0$ negativ geladen sein, u. mit steigender Konz. der Salze sinkt diese Ladung. Nun steht der elektrische Transport in geradem Verhältnis zum Prod. $E \times \varepsilon$, und die steigernde Wrkg. des Salzes auf E beginnt bei niedrigeren Konzz. als die depressorische Wrkg. auf ε. Der elektrische Wassertransport muß also anfangs mit steigender Konz. der Salze steigen u. dann sinken. Wenn ε zwischen fester Gelatine u. wss. Lsg. ausschließlich Ausdruck des DONNANschen Gleichgewichts ist, dann muß der Wassertransport durch Kollodiumgelatinemembranen von W. nach der Salzlsg. ausschließlich durch osmotische Kräfte bestimmt werden, sofern W., Gelatine u. Salzlsg. die [H'] des isoelektrischen Punktes der Gelatine ($p_H = 4{,}7$) haben. Dies war der Fall, wenn Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$ durch Kollodiumgelatinemembranen von W. getrennt waren. Hatte das Salz aber ein dreiwertiges Kation oder ein vierwertiges Anion, so entstand eine Potentialdifferenz zwischen fester isoelektrischer Gelatine u. W., wobei die Wand die Ladung des polyvalenten Ions annimmt. Salze mit dreiwertigem Kation, wie $Ce(NO_3)_3$, bilden lockere Verbb. mit der isoelektrischen Gelatine, die elektrolytisch dissoziieren in positiv geladene komplexe Gelatine-Ce-Ionen und negativ geladene NO_3-Ionen. Die Salze von $Na_4Fe(CN)_6$ bilden lockere Verbb. mit der isoelektrischen Gelatine, die elektrolytisch dissoziieren in negativ geladene komplexe Gelatine-$Fe(CN)_6$-Ionen und positiv geladene Na-Ionen. Hier wäre das DONNANsche Gleichgewicht die Ursache der Ladung der Membran. (Journ. Gen. Physiol. 4. 463—86. 20/3. [26/1.] ROCKEFELLER-Inst. f. Med. Research.) LEWIN.

Erik Hulthen, *Über die Verbindungen in den Bandenspektren.* Die HEURLINGERsche Beziehung $Q(m) - P(m) = R(m+1) - Q(m+1)$ (Ztschr. f. Physik 1. 82; C. 1920. III. 867), für die Vf. eine Ableitung gibt, ist für die Bandenspektren des H_2O Dampfes, des Magnesiumhydrids u. a. Stoffe bestätigt worden, scheint aber nur in der Nähe des Ursprungs des Systems ($m = 0$) zu gelten, während sich für größere Werte von m wachsende Abweichungen ergeben. Das komplizierte Spektrum des KW stoffs für λ 4300, welches aus zwei Systemen PQR gebildet wird, ist mit der angegebenen Beziehung in vollkommener Übereinstimmung. Vf. stellt ferner die auf das Vakuum reduzierten Frequenzen der Zn-Banden λ 4297,

die von ihm gemessen wurden, tabellarisch zusammen und zeigt, daß zwischen ihnen die einfachen Beziehungen

$$R_1^{(k)}(m) - R_3^{(k)}(m) = P_3^{(k)} - P_1^{(k)}(m) \text{ und}$$

$$R_2^{(k)}(m+1) - R_3^{(k)}(m+1) = P_3^{(k)}(m-1) - P_2^{(k)}(m-1)$$

bestehen, wo $k = 1,2$ ist. Für die beiden Systeme des Hg (4213, 4010) sind die Differenzen der ersten dieser Gleichungen dieselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 524—26. 26/9. [19/9.*] 1921.) Böttger.

B. Anorganische Chemie.

Joel H. Hildebrand und Clarence A. Jenks, *Löslichkeit. — VII. Löslichkeitsverhältnisse von rhombischem Schwefel.* (Vgl. VI.: Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 500; C. **1921**. III. 580.) Vff. haben die Löslichkeit von rhombischem *Schwefel* in folgenden Lösungsmm. gemessen: *Heptan, Äthylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Bzl., Toluol* und *m-Xylol*. Die Löslichkeit wurde bei 0, 25, 35, 45 u. 54° bestimmt, für Bzl., Toluol und m-Xylol außerdem bei 80, 83,5 und 84°. Die Ergebnisse der Messungen werden tabellarisch und graphisch (Ordinaten: log der Löslichkeit in Molbrüchen; Abscissen; reziproke Werte der absol. Temp.) mitgeteilt. Die meisten Werte für die Löslichkeit des S zeigen große Abweichungen vom Raoultschen Gesetz; am größten ist die Differenz für Heptan. Diese Abweichungen sind nicht durch die Annahme abnormer Mol.-Geww. zu erklären, sondern lassen den Ersatz des Raoultschen Gesetzes durch eine geeignetere Definition der „idealen Lsg." notwendig erscheinen. Von einigen kleineren Ausnahmen abgesehen (beim Toluol und Xylol) entsprechen die Löslichkeitswerte für S gut den Werten für den inneren Druck der betreffenden Substanzen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**. 2172—77. Okt. [28/6.] 1921. Berkeley, Univ. of California.) Bugge.

Wilhelm Manchot und Karl Ortner, *Über die Hydratbildung des Selendioxyds.* Selenige Säure wurde durch Oxydation des Se mit HNO_3, durch Erhitzen des Rückstandes bis zur beginnenden Sublimation und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus W. bereitet. — Von wss. Lsgg. der selenigen Säure, deren SeO_2-Gehalt jedesmal nach der Hydrazinmethode durch Wägen des abgeschiedenen Se ermittelt wurde, wurden Bodenkörper und EE. bestimmt:

% SeO_2	Bodenkörper	Temp. °	% SeO_2	Bodenkörper	Temp. °
0,99	Eis	— 0,2	53,60	Eis	—20,0
4,88	„	— 1,1	57,00	Eis + $SeO_2 \cdot H_2O$	—23,0
21,83	„	— 5,0	58,00	$SeO_2 \cdot H_2O$	—21,0
37,64	„	— 9,9	68,32	„	+ 7,0
47,03	„	—14,9	82,50	„	+65,0

Sowohl Tabelle wie daraus erhaltene Kurvenzeichnung zeigten nur einen eutektischen Punkt bei —23° für 57%ig. Lsg. und außer Eis bemerkte man nur eine Art von Krystallen. — Diese wurden bei verschiedenen Tempp. hinsichtlich ihrer Dampfspannung untersucht, welche für noch feuchte Substanz bei Temp.-Steigerungen von 32,0—40,3° von 16½ mm auf 22 mm anstieg. Nach Trocknung durch P_2O_5 betrug dagegen der Druck in denselben Temp.-Intervallen 2—7 mm, solange der Wassergehalt dem Monohydrat entsprach, um nach weiterer Entwässerung auf Null zu sinken. Über P_2O_5, H_2SO_4 oder Ätzkali (vgl. Rosenheim und Krause, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **118**. 177; C. **1922**. I. 11) ließ sich die selenige Säure H_2SeO_3 auch bei gewöhnlicher Temp. praktisch trocknen, da die Gewichtsabnahme des Monohydrats sehr langsam erfolgte. Wirklich konstant wurde sie jedoch nie; bei weiterer Entwässerung wurden die Krystalle trübe. — Auch die Gefrierpunktserniedrigung führte zur Formel des Monohydrats $SeO_2 \cdot H_2O$:

Nr.	g $SeO_2 \cdot H_2O$ in 100 g W.	Gefrierpunktserniedrigung	g-Mole in 1000 g W.	Mol.-Erniedrigung	Dissoziationsgrad
1	1,253	0,217°	0,0970	2,24°	0,21
4	13,420	1,979°	1,039	1,90°	0,03

Assoziation zu $(H_2SeO_3)_2$ in frischer Lsg. und spätere Spaltung in H_2SeO_3, wie sie Rosenheim und Krause annahmen, konnten Vff. nicht beobachten; auch war die Dissoziation größer als bei Bernsteinsäure. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **120**. 300—8. 10/3. 1922. [22/12. 1921.] München, Techn. Hochschule.) Dehn.

F. Foerster, *Über das Salpetrigsäureanhydrid.* Die Erklärung Wielands (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1783; C. **1921**. III. 1346) über das Verh. von gasförmigem N_2O_3 gegen NaOH deckt sich mit der von Le Blanc (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 541; C. **1906**. II. 910). Den Nachweis, daß die Theorie den Tatsachen entspricht, hat Vf. mit Blich (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2017; C. **1910**. II. 1862) schon erbracht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 490—91. 11/2. 1922. [31/12. 1921.] Dresden.) Benary.

Wilhelm Manchot und **Herbert Funk**, *Zur Kenntnis der Formen des Siliciums. Über die Löslichkeit von Silicium in Flußsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges **54**. 3107; C. **1922**. I. 400.) Vff. haben eingehend untersucht, welchen Einfluß Temp, Konz. und besonders die Art der Abkühlung auf die Eigenschaften des aus Metallschmelzen gewonnenen Si ausüben. — Verss. mit Aluminium. Die Reguli von Aluminium-Silicium wurden nach Wöhler durch Erhitzen von fast reinem Al (99,3% Al, 0,4% Fe, 0,27% SiO_2) mit K_2SiF_6 dargestellt, 15—20 Min. im Kohlerohrwiderstandsofen erhitzt und dann entweder im Ofen langsam abgekühlt oder durch Eingießen in W. abgeschreckt. Dabei entstanden nach der Behandlung mit HCl durch Farbe u. Form verschiedene Prodd. Das durch langsames Kühlen erhaltene Si-Präparat war im auffallenden Licht schieferblau, im durchfallenden Licht braun und bestand aus Krystallen; das rasch gekühlte Prod. enthielt dagegen graues, bei 960-facher Vergrößerung noch amorph erscheinendes Si. Das krystallisierte Si war gegen wss., ca. 40%ig. HF ziemlich beständig, das amorphe lieferte beträchtliche Mengen H, die in Platinspp. entwickelt und aufgefangen wurden:

Nr.	Temp. in °	% Si der Schmelze	% H auf 1 Atom Si	
			schnell gekühlt	langsam gekühlt
1	920	0,25	41,8	—
2	850	1	38,6	—
5	900	10	40,6	fast 0
8	1650	10	47,5	1,4
9	1500	16	22,5	fast 0
11	1500	26	4,4	—
13	1500	46	6,3	2,1

Solange die Schmelze bis 10% Si enthielt, war die H-Entw. des abgeschreckten Präparates sehr kräftig; bei über 10% steigendem Si-Gehalt wurde sie allmählich immer geringer, ohne jedoch je ganz aufzuhören. Durch Zerreiben ließ sie sich noch um 1—3% erhöhen; aber selbst dann blieb in HF noch etwa ein Drittel ungelöst als Rückstand, der durch HF nur sehr langsam angegriffen wurde. Alle drei Si-Arten, das krystallisierte, das amorphe und der Rückstand, wurden auch von W. angegriffen. Bei der krystallisierten wurden nur Spuren H erhalten, beim abgeschreckten Prod. in $1^1/_4$ Stdn. 1,1% H. Der braune Rückstand verbrannte außerdem beim Erhitzen, besonders in O, unter Feuererscheinung, ebenso bei Zusammenbringen mit Cl, Br oder rauchender HNO_3; mit verd. NaOH brauste er bereits in der Kälte unter H-Entw. auf. Bei dem durch Abschrecken direkt erhaltenen,

amorphen Si verliefen diese Rkk. weniger heftig. In der Luft, besonders in O, verbrannte es noch unter Feuerscheinung, nicht aber in rauchender HNO_3; verd. NaOH entwickelte auch erst beim Erwärmen H. — Der Si-Gehalt wurde aus der beim Kochen mit KOH entstehenden H-Menge berechnet, indem die Subst. in ein Kölbchen gewogen wurde, welches mit CO_2-Entwickler und Azotometer verbunden war; nach Verdrängung der Luft ließ man die KOH zufließen und erhitzte bis zur Lsg. der Substanz. Das krystallisierte Präparat enthielt 94,6% Si, das amorphe nur 75 bis 88% neben 0,4—0,6% Fe; dieser geringere Si-Gehalt wurde durch die Entstehungsbedingungen, die leicht Oxydation zuließen, verursacht. D. des krystallisierten Si 2,3, des amorphen 2,23, des Rückstandes (87%) 2,2. — Verhalten des krystallisierten Siliciums gegen Flußsäure: Auch das langsam gekühlte Si wurde durch HF angegriffen. Die Behandlung dauerte jedesmal 4 Stdn. Das Gewicht nahm fortgesetzt ab und war nach dem 21. Male von 25 g auf 2 g gesunken. Die Gewichtsverluste betrugen:

Anzahl der HF-Behandlungen:	1	5	10	15	20	21
% Verlust	13,9	19,5	6,3	11,2	9,1	6,6.

Dabei zerfielen die Krystalle in ein fast amorph erscheinendes, braunes Pulver, das u. Mk. wohl noch deutliche, aber stark korrodierte Krystallform zeigte. — Verss. mit Silber. Die durch Schmelzen von reinem Si mit Ag im Kohlerohrwiderstandsofen erhaltenen Prodd. wurden wie die aus Al und K_2SiF_6 erhaltenen behandelt, nur statt in HCl in 9%ig. HNO_3 aufgelöst. Das durch langsames Kühlen erhaltene Präparat war grau u. mkr. krystallisiert; es enthielt 85,2% Si. Mit HF entwickelte es in einer Stde. bei 120° 8,2% H; in h. O entzündete es sich nicht. — Das abgeschreckte Prod. war braun und amorph und enthielt 70% Si. Es entzündete sich in h. O, nicht aber in rauchender HNO_3. Mit HF entwickelte es nur 15,1% H, während ein von C. Heinrich (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3107; C. 1922. I. 400) aus einem mit Ag und Si im Flammenbogen erhaltenen, ca. 5%ig. abgeschreckten Regulus präpariertes 79,8%ig. Si 62,3% H abgab, was einer Löslichkeit von 78,9% entspricht. Der Rückstand war mit dem aus den Al-Schmelzen stammenden nach Farbe und chemischem Verh. identisch. Verss., durch Zusatz von Na den Schmelzprozeß zu erleichtern und die Oxydation zu verhindern, verliefen ungünstig, da die Temp.-Messung gestört u. das Kohlerohr stark angegriffen wurde. — K. Eisenmann erhielt bei 1600° 2,8-, 2,2- und 1,6-ig. Reguli, von denen er die ersten beiden abschreckte und mit HF 16% und 44% H erhielt, während der letzte langsam erkaltete nur 5,5% H abgab. — Versuche mit Zink und Blei. Die aus Zn bei 800° und aus Pb bei ca. 1200° erhaltenen, ca. 1%ig. Si-Schmelzen zeigten HF gegenüber dieselben Erscheinungen wie die aus Al und Ag dargestellten. Das geringe Lösungsvermögen dieser Metalle für Si erschwerte die Gewinnung des graubraunen amorphen Si, das hier u. Mk. eine große Menge von Si-Krystallen erkennen ließ und mit HF kaum über 10% H abgab, immerhin viel mehr als das langsam erkaltete. Es verbrannte auch im h. O lebhaft, während der Rückstand sich nicht in rauchender HNO_3 entzündete. — Untersuchung des nach Kühne dargestellten Siliciums. Es war krystallinisch und gab, fein zerrieben, mit HF 2,7% H. — Untersuchung des geschmolzenen Siliciums. Technisches, 2% Fe enthaltendes Si gab, fein zerrieben, mit HF 4% H, bei 200° geschmolzen und abgeschreckt, 3% H und nach langsamer Abkühlung 2,1% H. — Nach Wöhler dargestelltes, 0,5% Fe enthaltendes Si wurde durch 4000 kg Druck zu einer Platte gepreßt und durch schnelles Erhitzen auf 1800° geschmolzen. Die abgeschreckte Schmelze lieferte zerrieben 2,1% H, langsam gekühlt, 1,7% H. — Umwandlung von amorphem in krystallisiertes Silicium. Die Umwandlung gelang, indem in einem Al-Block eingeschlossenes amorphes Si rasch auf 1650° erhitzt und langsam gekühlt wurde. Auch der

Rückstand ließ sich auf dieselbe Weise in krystallinisches Si umwandeln, nachdem er mit Al-Pulver vermischt war. — Untersuchung von „amorphem" Silicium. Das nach Vigouroux (Ann. de Chimie [7] **12**. 34) dargestellte Prod. lieferte mit HF nur 2% H. Es enthielt neben 0,5% Fe 45% Si, das jedoch u. Mk. deutlich krystallinisch erschien. — Die Modifikationen des Siliciums. Aus allen Erscheinungen schließen Vff., daß auch ihr „amorphes" Si in äußerst feiner Form — daher nicht sichtbar — krystallinisch ist und nur wegen dieser Verteilung reaktionsfähiger ist als das grober krystallisierte Si; der nach der HF-Behandlung verbleibende Rückstand scheint durch H passiviert zu sein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **120**. 277—99. 10/3. 1922. [1/12. 1921.*] München, Techn. Hochschule.) Dehn.

G. P. Baxter, *Die Revision des Atomgewichts des Lanthans. Berichtigung.* Vf. berichtigt einige Druckfehler in den Zahlentabellen der Abhandlung von Baxter, Tani und Chapin (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1084; C. **1922**. I. 247) über das At.-Gew. des Lanthans. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 328. Febr. 1922. [9/12.] 1921. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) R. J. Meyer.

H. C. Fogg und **C. James**, *Das Atomgewicht des Yttriums.* Die internationale Kommission hatte auf Grund der Beststt. von R. J. Meyer und Weinheber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2672; C. **1913**. II. 1650) für das Yttrium das At.-Gew. 88,7 angenommen. Neuere Best. von Hopkins und Balke (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 2332; C. **1917**. I. 623) und von Kremers und Hopkins (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 718; C. **1919**. III. 912) ergaben höhere, aber nicht miteinander übereinstimmende Werte: 88,91 bezw. 89,33.

Vff. prüfen zunächst die Wirksamkeit einer größeren Reihe von Verff. zur Scheidung ihres Rohmaterials, das aus den Erden aus norwegischem Gadolinit bestand, nämlich: Die Krystallisation der *Bromate*, die Fällung in Form der *basischen Nitrate*, die Fällung mit *Natriumnitrit* und mit *Kaliumferricyanid*. Hierbei ist die Beobachtung neu, daß bei der Nitritfraktionierung ein *basisches Yttriumnitrat* $4Y_2O_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 17H_2O$ gefällt wird. — Die genannten Methoden ergeben für sich oder in geeigneter Kombination auf das Roherdengemisch angewandt kein völlig reines Yttrium. Man muß vielmehr noch eine spezielle Methode anfügen. Zu diesem Zwecke wurden fraktionierte Fällungen mit *Ammoniumdimethylphosphat*, und fraktionierte Krystallisationen in Form der *Acetate* und der *p-Sulfobenzoate* ohne wesentlichen Erfolg angewandt. Dagegen erwiesen sich Fällungen mit *Ammoniumcacodylat* als recht wirksam für eine endgültige Reinigung, besonders für die Abtrennung der letzten Reste der Ceriterden. Man erhielt so schließlich ein reinweißes Yttriumoxyd. Auf diese Weise hergestelltes Material, das allerdings nicht spektrographisch geprüft wurde, diente zur Atomgewichtsbest. durch Ermittlung des Verhältnisses $YCl_3 : 3Ag$.

Sorgfältig gereinigtes *Yttriumchlorid* $YCl_3 \cdot 6H_2O$ wurde nach den von Baxter (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 516; C. **1915**. I. 1251) gegebenen Vorschriften entwässert und unter Berücksichtigung aller Erfahrungen der Harvard-Schule mit Silber gefällt. 21 Beststt. ergaben für das At.-Gew. des Y den Mittelwert 89,03 ± 0,034. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 307—16. Febr. 1922. [16/12. 1921.] Durham, New Hampshire.) R. J. Meyer.

Joan Aldridge und **Malcolm Percival Appleby**, *Die peroxydischen Verbindungen des Kupfers.* Zu einer bei Zimmertemp. mit Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ ges. Lsg. wurden unter beständigem Umrühren wechselnde Menge der Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und dann H_2O_2 gefügt. Es entstand sogleich ein gelblichbrauner Nd. von Cu-Peroxyd, welches jedoch so unbeständig ist, daß sich einer genauen Analyse mittels Oxydation von $FeSO_4$ und Titrieren des nicht veränderten Ferrosalzes) große Schwierigkeiten entgegenstellten. Die im einzelnen schwankenden Versuchs-

ergebnisse führten zu einem O-Gehalt, der zwischen dem den Formeln Cu_2O_3 und CuO_2 entsprechenden lag. — Beim Einleiten von Cl_2 in FEHLINGsche Lsg. oder beim Zusatz einer Hypochloritlsg. zu ihr wird die Lsg. reduziert und es scheidet sich aus ihr gelbes bis orangerotes Cu_2O aus. Nach MILLON (C. r. d. l'Acad. des sciences 55. 513. 1862), der diesen Vorgang zuerst beobachtete, wird das Tartrat durch das Cl_2 oxydiert, wobei sich eine reduzierende Verb. bildet, deren Abscheidung und Identifizierung jedoch nicht gelang, wahrscheinlich weil sie durch das Cl_2 sehr schnell zerstört wird. Im Gegensatz zu MILLON (l. c.) finden Vff., daß der bei der Einw. der Hypochloritlsg. zunächst entstehende Nd. von dem später sich bildenden nicht verschieden ist. Keinesfalls kann es sich (bei Anwendung einer Chlorkalklsg.) um ein Doppelsalz von $CaCO_3$ und $CuHCO_3$ handeln, da der Nd. weder die Rk. auf H_2CO_3 noch auf HCOOH gibt. Der Nd. ist fein verteiltes Cu_2O. Beim einer Zusatz konz. Hypochloritlsg zur FEHLINGschen Lsg. entsteht der Nd. nicht sogleich, sondern erst nach etwa $^1/_2$ Minute, löst sich beim Zusatz einer neuen geringen Menge der Hypochloritlsg. wieder auf, erscheint nach Ablauf einer gewissen Zeit wieder usf. Dies wird durch die Annahme erklärt, daß bei jedem neuen Zusatz das vorhandene Cu_2O zunächst oxydiert wird, worauf sich das entstandene CuO in dem überschüssigen Tartrat auflöst. Das unverändert gebliebene Hypochlorit erzeugt dann die erwähnte reduzierende Verb., worauf sich aufs neue Cu_2O ausscheidet. — Die nelkenrote Färbung, die KRÜGER (Ann. der Physik **62.** 445. 1844) beim Einleiten von Cl_2 in alkal. Suspensionen von $Cu(OH)_2$ beobachtete, und die ihn zur Annahme von Cupraten der Alkalimetalle veranlaßte, wird höchstwahrscheinlich durch Permanganate hervorgebracht, die aus dem häufig als Verunreinigung in geringen Mengen in den Ätzalkalien enthaltenen Mn herrühren. Dagegen sind die beim Zusatz verd. Lsgg. von Cu-Salzen zu der Suspension von Chlorkalk entstehenden unl. Cuprate der alkal. Erdmetalle tatsächlich existierende Verbb., wenn auch ihre Zus. nicht bekannt ist. (Journ. Chem. Soc. London **121.** 238—43. Febr. 1922. [23/11. 1921.] Oxford, Lab. f. anorg. Chemie.) BÖTTGER.

D. Organische Chemie.

Alphonse Mailhe, *Über die katalytische Zersetzung der polyhalogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe.* Bei der katalytischen Hydrierung über Ni entstehen ungesätt. halogenierte KW-stoffe neben Halogenwasserstoffsäuren. Bei der Zers. über $BaCl_2$ kann Abspaltung von Halogen oder von Halogenwasserstoff eintreten. — *Acetylentetrachlorid* liefert bei der Hydrierung bei 300—320° *s. Dichloräthylen*; bei 380° erfolgt teilweise Verkohlung. — *Acetylentetrabromid* liefert bei gleicher Behandlung *s. Dibromäthylen.* Beim Überleiten der Dämpfe des Tetrabromids über $BaCl_2$ bei 400—420° entstehen s. Dibromäthylen und *Tribromäthylen.* — Die Hydrierung des *Chloracetols*, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, bei 300° führt zu *β-Chlor-α-propylen*, das auch bei der Zers. über $BaCl_2$ entsteht und mit Br *β-Chlor-α.β-dibrompropan* liefert. Durch Hydrierung dieser Verb. bei 300° wurde *β-Chlor-α-propylen* erhalten. — *s. Dichlordibromäthan.* Die Hydrierung bei 300—320° führt zu Dichloräthylen. — *α,β.β-Trichlor-α,β-dibromäthan*, $CHClBr \cdot CCl_2Br$, erhalten aus Trichloräthylen u. Br, Kp_{85} 125—126°, liefert durch Hydrierung bei 300° Trichloräthylen. Dieselbe Verb. entsteht bei der Katalyse über $BaCl_2$ bei 400°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29.** 535—39. 20/7. [20/5.] 1921.) RICHTER.

William Lloyd Evans und **Cloyd D. Looker**, *Der Einfluß des Kaliumhydroxyds auf die Bildung von Vinylalkohol aus Acetaldehyd.* Wenn man alkal. Lsgg. von *Acetaldehyd* mit *$HgCl_2$-Lsg.* versetzt, so scheidet sich ein weißer Nd. von *Vinylmercurioxychlorid*, $CH_2 : CH \cdot O \cdot Hg \cdot O \cdot Hg, HgCl_2$, aus, der sich, wenn er nicht genügend ausgewaschen worden ist, schnell dunkelgrau färbt u. sich unter Entw. von Acetaldehyd zers. Die Ausbeute an der Hg-Verb. ist der Alkalikonz direkt pro-

portional, und zwar beginnt die B. des Vinylalkohols in nennenswerter Menge erst bei einer Alkalikonz. von 1,4%. Die B. von Oxalsäure und CO_2 bei der Oxydation von Acetaldehyd mit $KMnO_4$ in alkal Lsg. ist daher folgendermaßen zu formulieren:

$$CH_3 \cdot CHO \rightleftharpoons CH_2 : CHOH + 2\,OH = CH_2OH \cdot CH(OH)_2 \longrightarrow (COOH)_2.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1925—28. August. [23/5.] 1921. Ohio State Univ.) Ohle.

Lespieau, *Derivate des Acetylenerythrits* $CH_2OH \cdot CHOH \cdot C : C \cdot CHOH \cdot CH_2OH$. Läßt man *Acetylendimagnesiumbromid* auf *Chloracetaldehyd* in stark verd. äth. Lsg. einwirken, so erhält man nach Zers. mit W. eine schwarze M., die, mit Br in Chlf. behandelt, nach jahrelangem Stehen Krystalle der Formel $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CBr : CBr \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$ liefert. Monokline Prismen aus sd. Essigester, F. 141 bis 142,5°. Durch Behandlung der schwarzen M., die das Dichlorhydrin eines Acetylenerythrits darstellen muß, mit gepulvertem KOH in Ä. wurde das *Dioxyd* $\overline{O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C : C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O}$ erhalten. Erstarrt in Kältemischung. Kp.$_{10}$ 87,5—88,5°. D.° 1,417. Langsam l. in k. W.; sd. W. l. in wenigen Stdn. Beim Verdampfen der Lsg. bleiben Krystalle von schwach süßem Geschmack zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1367—69. 19/12.* 1921.) Richter.

Ph. Malvezin, Ch. Rivalland und **L. Grandchamp**, *Über eine neue Darstellung von Formaldehydhydrosulfit und einen ökonomischen Erzeuger von hydroschwefliger Säure.* (Vgl. Malvezin, Ind. chimique **8**. 311; C. **1921**. III. 1118.) Leitet man SO_2 durch eine Filterkerze in feiner Verteilung unter Druck und Kühlung in eine 40%ig. Formaldehydlsg., so erhält man eine Lsg. von *formaldehydschwefliger Säure*, deren Reduktionswrkg. merklich größer ist als die einer durch einfaches Einleiten von SO_2 erhaltenen Lsg. Wahrscheinlich ist dies auf Anwesenheit von *Formaldehydsulfoxylsäure* zurückzuführen. Arbeitet man unter den gleichen Bedingungen, aber in Ggw. von Zinkstaub und ohne Abkühlung, so entsteht eine konz. Lsg. von formaldehydsulfoxylsaurem Zn. Ein dem Hydrosulfit an Brauchbarkeit weit überlegenes Prod. (nicht angegebener Zus.!) erhielten die Vff. aus Mischungen von Trioxymethylen mit Sulfiten, fein verteilten Metallen und Stabilisatoren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1180—82. 5/12.* 1921.) Richter.

Ross Aiken Gortner und **Walter F. Hoffman**, *Ein interessantes Kolloidgel. Dibenzoyl-l-cystin* (F. 180—181°) ist unl. in W., enthält kein Krystallw. und ist in krystallisiertem Zustand nicht hygroskopisch; in den meisten organischen Fll. ist es l. Es kann schon in sehr schwacher Konz. in Form eines steifen Gels erhalten werden. Ein 0,2% Substanz enthaltendes Gel wird z. B. hergestellt, indem man 0,2 g der Substanz in 5 ccm 95%ig. A. löst, zum Sieden erhitzt und mit W. bis auf 100 ccm auffüllt. Nach dem Abkühlen geht die M. nach 2—3 Stdn. in ein steifes Gel über, das etwa mit einem 5%ig. Gelatinegel vergleichbar ist. Nach mehreren Tagen bilden sich in dem anfangs durchsichtigen Gel opake Kerne, die offenbar durch Zusammentreten winziger Krystallnadeln entstehen. Das Gel scheint eine diskontinuierliche faserartige Struktur zu besitzen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**. 2199—2202. Okt. [10/6.] 1921. St. Paul, Minnesota, Univ., Division of Agric. Biochem.) Bugge.

H. Hérissey, *Biochemische Synthese des α-Methyl-d-mannosids.* Die früher (Journ. Pharm. et Chim. [7] **24**. 321; C. **1922**. I. 977) beschriebene B. des α-Methyl-d-mannosids konnte nunmehr exakt nachgewiesen werden. F. 193° (Maquennescher Block), $[\alpha]_D = +77{,}5°$ (0,2775 g in 15 ccm). Durch Hydrolyse mit H_2SO_4 entsteht Mannose, die als Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1406—7. 19/12.* 1921.) Richter.

M. Gomberg und **C. C. Buchler**, *Benzylester der Kohlenhydrate.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 2059; C. **1921**. I. 143.) Die Ester wurden in der Weise

dargestellt, daß die Lsgg. bezw. Suspensionen der Kohlenhydrate in verd. NaOH mit Benzylchlorid auf 85—95° erwärmt wurden. Bei der *Glucose* versagte die Methode augenscheinlich infolge der zerstörenden Wrkg des Alkalis. α-Methylglucosid ergibt 3 Prod. *Benzylglucosid*, identisch mit dem von E. Fischer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2410) dargestellten, *Dibenzylmethylglucosid* und *Tetrabenzylbenzylglucosid*. Das Dibenzylmethylglucosid ist eine halbfeste M., l. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, wl. in A. und Eg., unl. in Ae. und PAe. Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert; durch 8%ig. HCl wird es bei Siedehitze gespalten. Tetrabenzylbenzylglucosid ist ein Öl, l. in den gebräuchlichen Lösungsm., das von konz. HCl nur langsam angegriffen wird. — Aus *Rohrzucker* entstehen 2 Prodd.: eine *Dibenzyl-Verb.* und eine *Pentabenzyl-Verb.*, die beide bitter schmecken und Fehlingsche Lsg. nicht reduzieren. Sie sind l. in A., Eg., Chlf., Chlorhydrin, Essigester, Bzl. und Nitrobenzol, unl. in PAe. Die *Pentabenzyl-Verb.* löst sich auch in Ae. und Aceton. — In W. l. *Dextrin* aus Kartoffelstärke gab ein geschmackloses, amorphes Pulver vom F. 208—210°, dessen Analyse auf die Formel $C_{12}H_{19}O_{10} \cdot C_7H_7$ stimmte. Unl. in W., Aceton, Ae.; wl. in Bzl. und Nitrobenzol; es quillt in A. und Essigester auf und gibt mit Chlf., Chlorhydrin und Eg. kolloidale Lsgg. Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. *Kartoffelstärke* liefert ein Prod. vom F. 200 bis 203°, das auf 12 Kohlenhydrat-C-Atome je einen Benzylrest enthält, während *Weizenstärke* auf den gleichen Kohlenhydratkomplex je 2 Benzyle aufnimmt. Dieses Prod. schm. bei 203—205°. Beide Benzylester sind l. in Chlorhydrin u. Eg., unl. in A., Aceton, Ae., Chlf., Bzl., Nitrobenzol, Essigester und Benzylbenzoat. — *Inulin* nimmt auf einen C_{12}-Komplex nur eine Benzylgruppe auf. — Bei der Benzylierung von *Cellulose* entstehen 3 Prodd., eine *Monobenzyl-Verb.*, eine *Tribenzyl-Verb.* vom F. 208—210° und eine *Tetrabenzyl-Verb.*, die von 165° sintert u. bei 175—177° schm. Die Mono- und Tribenzylderivv. sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsm. unl., die Tetrabenzyl-Verb. löst sich dagegen in Chlorhydrin, Chlf., Nitrobenzol, Essigester und wird von Aceton gelatiniert. Alle 3 Substanzen reduzieren nicht Fehlingsche Lsg. und sind unl. in Schweitzers Reagens. Die Tetrabenzyl-Verb. wird selbst nach 2 std. Erhitzen mit verd. Säuren nicht hydrolysiert, während die beiden anderen Benzylester bereits nach einer Std. beträchtliche Mengen reduzierender Kohlenhydrate liefern. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1904—11. August [16/5.] 1921. Ann. Arbor [Michigan], Univ.) Ohle.

Hugo Bauer, *Kolloidchemische Studien in der Salvarsanreihe. Zur Kenntnis des Silbersalvarsannatriums.* 3. Mitteilung. (2. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 416; C. **1920**. I. 753). Das dunkelbraune Na-Salz des Silbersalvarsans ist nach Vf. als ein Salvarsan-Na aufzufassen, das Silberhydroxyd oder Silberoxyd komplex gebunden enthält. Durch Dialysierverss. konnte soviel festgestellt werden, daß die Arsenoverbb. sich nicht wie echte Kolloide verhalten, daß sie aber langsamer als Krystalloide diffundieren. Im Silbersalvarsan-Na ist die dunkle Farbe nicht durch kolloides Ag oder Ag_2O bedingt. Die Lsgg. von Silbersalvarsan-Na zeigen auch kein Tyndallphänomen. Ultrafiltration nach Bechhold ergab einen auffallenden Unterschied zwischen saurer und alkal. Salvarsanlsg. Salvarsandichlorhydrat wird größtenteils durch das Ultrafilter zurückgehalten, Neosalvarsan hinterläßt gar keinen Rückstand. Ein Kristalloid ist letzteres aber auch nicht. Das Sulfoxylat diffundierte am längsten, steht also den Kolloiden am nächsten. Im allgemeinen wurde gefunden, daß die Arsenoverbb. Grenzkörper zwischen Krystalloiden und Kolloiden darstellen. Schließlich wurden Diffusionsverss. nach Bechhold in Gelatine angestellt. In der Reihenfolge ihrer Diffusionsgeschwindigkeiten ordnen sich die untersuchten Verbb. wie folgt: Collargol < Sulfoxylat < Silbersalvarsan-Na < Neosalvarsan < Salvarsandichlorhydrat < Salvarsan alkalisiert < Salvarsan-Na Höchst) < Atoxyl < $AgNO_3$. Danach muß man annehmen, daß die Na-Salze des

Salvarsans im Organismus hydrolysiert werden und dadurch in die freien Verbb. übergehen. Diese werden durch die Anwesenheit von Eiweißkörpern, die als Schutzkolloide wirken, in kolloider Form abgeschieden. Salvarsan und verwandte Verbb. sind als halbkolloid aufzufassen. Silbersalvarsan-Na ist ein chemisch einheitlicher Körper, der das Ag in komplexer Bindung und nicht als mechanisch beigemengtes Kolloid enthält. Warscheinlich können die halbkolloiden Arsenoverbb. im Organismus als echte Kolloide auftreten. (Arb. a. d. Inst. f. exp. Ther. u. d. GEORG SPEYER Haus, Frankfurt a. M. 8. 45—53. 1919. Sep. v. Vf.) LEWIN.

Morris S. Kharasch, *Aromatische Quecksilberverbindungen. Die Hoffmannsche Umlagerung und die Natur der Valenzen des Quecksilbers in oraganischen Quecksilberverbindungen. Quecksilberdiphenyl* wirkt auf N-Bromamide organischer Säuren in Bzl.-Lsg. wie Alkali, indem es in *Phenylquecksilberbromid* und *Bzl.* zerfällt, während das Säurederiv. in den entsprechenden Ester der Isocyansäure übergeht, der als Phenylharnstoff nachgewiesen wurde. Diese Rk. verläuft gemäß der Gleichung: $R \cdot CO \cdot NH \cdot Br + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5 \cdot HgBr + C_6H_6 + RCNO$ und wurde an *N-Bromacetamid, N-Brombenzamid* und *m-Nitro-N-brombenzamid* geprüft. Die Umlagerung bleibt aus bei den N-Alkyl- und Arylderivv. von N-Brom- bezw. Chloracetamid und bei N-Chlorbenzamid, obgleich das letzte in wasserfreier Lsg. ein gutes Chlorierungsmittel darstellt. Diese Ergebnisse stehen durchaus im Einklang mit den bisher bekannt gewordenen Tatsachen der Chemie des Hg. Die von JONES und WERNER (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1257; C. **1919**. I. 327.) vertretene Theorie von der amphoteren Natur des Hg in seinen organischen Abkömmlingen ist daher fallen zu lassen. Die von JONES und WERNER als Stütze ihrer Ansicht angeführte Umsetzung zwischen *Dibenzylquecksilber* und Eg. ist nach Vf. das Ergebnis zweier gleichzeitig verlaufender Rk., deren 1. im Zerfall der Hg-Verb. in Hg und *Dibenzyl* besteht, während die 2. in folgenden Phasen verläuft:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot CH_2C_6H_5 + CH_3COOH = C_6H_5CH_3 + C_6H_5CH_2 \cdot Hg \cdot OCOCH_3C_6H_5CH_2OCOCH_3 + Hg.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1888—94. August [29/1.] 1921. Chicago, Univ.) OHLE.

Morris S. Kharasch und **Isadore M. Jacobsohn**, *Organische Quecksilberverbindungen. Die Merkurierung aromatischer Amine im Lichte der Substitutionstheorie.* Die bisher aufgestellten Theorien über die Substitution im Bzl. vermögen keine einwandfreie Erklärung dafür zu geben, daß das Hg nie in m-Stellung zu bereits vorhandenen Substituenten eintritt, sondern stets in p-Stellung bezw., wenn diese besetzt ist, in o-Stellung. Die bei der Merkurierung von aromatischen Aminen erhobenen Befunde haben nun ergeben, daß ein Parallelismus zwischen Salzb. und der Rk. mit Hg-Acetat besteht. Schwache Basen, wie *p-Nitrodimethylanilin* reagieren nicht mit Hg-Acetat, die stärker basischen o- und m-Isomeren bilden dagegen Hg-Derivv. Vff. schließen daraus, daß der Substitution eine Salzb. vorausgeht. Daher setzt sich auch *Trimethylphenylammoniumacetat* nicht mit Hg-Acetat um, obgleich *Dimethylanilin* unter sehr lebhafter Rk. merkuriert wird. — Diese Regel läßt sich auf den Eintritt anderer Substituenten in den Bzl.-Kern übertragen. Sie steht im Einklang mit der Tatsache, daß quaternäre Amine bei der Bromierung und Nitrierung nur m-Derivv. liefern und bei der Nitrierung in konz. H_2SO_4 die primären, sekundären und tertiären Amine alle 3 Isomere bilden. — Auch die Umlagerung von *β-Phenylhydroxylamin* in alkoh. Lsg. mit HCl zu p-Chloranilin fügt sich dieser Regel zwanglos ein.

Experimenteller Teil. Die Hg-Verbb. wurden in der Regel durch Kochen von 1 Mol. Hg-Acetat mit einem kleinen Überschuß (ca. 10%) der organischen Komponente in alkoh. Lsg. dargestellt. — *o-Nitro p-acetoxymercuridimethylanilin*, $C_6H_3 \cdot [N(CH_3)_2]^1(NO_2)^2(HgO_2C_2H_3)^4$. Gelbes, krystallinisches Pulver vom F. 160°, l. in allen gebräuchlichen Lösungsmm. — *o-Nitro-p-chloromercuridimethylanilin*, $C_6H_3 \cdot [N(CH_3)_2]^1 \cdot$

$(NO_2)^3(HgCl)^4H_2O$, ist rot und amorph, schm. bei 185° unter Zers. und löst sich in Aceton und h. A. — *m-Nitro-p-acetoxymercuridimethylanilin*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]^1(NO_2)^3\cdot(HgO_2C_2H_3)^4$, orangefarbene Nadeln, vom F. 140°, l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *m-Nitro-p-chloromercuridimethylanilin*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]^1(NO_2)^3(HgCl)^4$, ist rot und amorph, l. in Aceton und h. A.; F. 22° unter Zersetzung. — *p-Nitro-o-acetoxymercurimonomethylanilin*, $C_6H_3(NHCH_3)^1(NO_2)^4(HgC_2C_2H_3)^2$, gelbe Krystalle vom F. 197° unter Zersetzung, löslich in Aceton und h. Eg.-haltigen Alkohol. — *p-Nitro-o-chlormercurimonomethylanilin*, $C_6H_3(NHCH_3)^1(NO_2)^4(HgCl)^2\cdot H_2O$, vom F. 215°, ist gelb und krystallinisch, l. in Aceton und h. A. Die Stellung des Hg wurde durch Umwandlung in *4-Nitro-2,6-dibrommethylanilin* bestimmt. — *p-Nitro-o-acetoxymercurimonoäthylanilin*, $C_6H_3(NHC_2H_5)^1(NO_2)^4(HgO_2C_2H_3)^2$, gelbe Krystalle vom F. 183°, l. in Aceton. — *p-Nitro-o-chlormercurimonomethylanilin*, $C_6H_3(NHC_2H_5)^1\cdot(NO_2)^4(HgCl)^2\cdot H_2O$, amorphe, gelbe M. vom F. 218° unter Zers., l. in Aceton und h. A. — *p-Nitro-o-brommonoäthylanilin*, $C_6H_3(NHC_2H_5)^1Br^2(NO_2)^4$, wurde durch Bromieren von *p-Nitromonoäthylanilin* in Eg. erhalten; lange, gelbe Prismen vom F. 65 bis 66°, unl. in W., l. in allen üblichen Lösungsm. Die alkoh. Lsg. nimmt auf Zusatz von konz. KOH eine rote Farbe an, die beim Verdünnen mit W. oder Verdampfen des A. wieder verschwindet. — *p-Nitro-o-dibrommonoäthylanilin*, $C_6H_2\cdot(NHC_2H_5)^1(Br_2)^{2,6}(NO_2)^4$, gelbe Nadeln vom F. 75—76°. Die Eigenschaften sind dieselben wie bei der Monobromverb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1894—1903. August [15/2.] 1921. Chicago [Ill.], Univ., Otho S. A. Sprague Memorial Inst.) Ohle.

Alexander Lowy und **Wilmer Baldwin**, *Derivate des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds.* II. (I. Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 341; C. 1921. I. 895.) *2,4,6-Trinitrobenzaldehyd* wird mit einigen aromatischen Aminen im Molverhältnis 1 : 1 in Eg. bei gewöhnlicher Temp., bezw. in h. A. kondensiert. — *2,4,6-Trinitrobenzal-o-phenetidin*, aus A., gelb, F. 178,5°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-p-phenetidin*, aus A., hellorangefarben, F. 177°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-o-anisidin*, aus Chlf., gelb, F. 171,5°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-p-anisid*, aus Chlf., gelb, F. 182°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-o-chloranilin*, aus Aceton, gelb, F. 187°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-p-chloranilin*, aus Aceton, gelb, F. 180°. — *2,4,6-Trinitrobenzal-2,4-dichloranilin*, aus Aceton, gelb, F. 198°. — Alle Substanzen sind l. in Aceton, Chlf. und Bzl., unl. in W. Wird die Kondensation in h. Eg. ausgeführt, so entstehen etwa 100° höher schm. Verbb., die vermutlich auf 1 Mol. Trinitrobenzaldehyd 2 Mol. der Basen enthalten. Die Farbe der oben beschriebenen Verbb. ist, insbesondere bei den Cl-Derivv. lichtempfindlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1961—63. August [18/6.] 1921. Pittsburgh, Univ.) Ohle.

H. N. Stephens, *Die Friedel-Craftsche Reaktion. Die Bromphthalsäureanhydride Benzol und Aluminiumchlorid. 3-Bromphthalsäure* wurde aus *3-Nitrophthalsäure* durch Red., Diazotierung und Verkochen mit Cu_2Br_2 dargestellt. Ihr F. ist von früheren Bearbeitern zu niedrig angegeben; er liegt bei 177—178°. Ihr *Anhydrid* schm. bei 130—131°. — Die *4-Bromphthalsäure* wurde nach dem von Armstrong und Rossiter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. [Referatenband] 705) angegebenen Verf. gewonnen, das verbessert wird. *1,6-Dibromnaphthol* wird in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$, das allmählich eingetragen wird, unter Rühren bei niedriger Temp. oxydiert. Nach 3—4 Stdn. wird zur Vervollständigung der Rk. auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute ca. 47%. — Das *Anhydrid* dieser Säure konnte aus keinem der üblichen organischen Lösungsm. umkrystallisiert werden, F. 104—106°. Beim Aufbewahren geht es wieder langsam in die Säure über. — *3-Bromnaphthalsäureanhydrid* liefert mit Bzl. und $AlCl_3$ nur ein Reaktionsprod. *6-Benzoyl-2-bromphthalsäure* vom F. 231,5°, wahrscheinlich identisch mit dem von Pechmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 2126) nach dem gleichen Verf. erhaltenen Prod. Bei der Kalischmelze lieferte sie *Benzoesäure* und *o-Brombenzoesäure*. Bei der Einw.

von $AlCl_3$ auf Bzl. und *4-Bromphthalsäureanhydrid* entstehen 2 Substanzen: 1. *2-Benzoyl-4-brombenzoesäure* vom F. 193°, die sich beim Ansäuern der Lsg. der Na-Salze derselben zuerst ausscheidet, Nadeln ll. in Ä. und Aceton, mäßig l. in A., wl. in h. Bzl., unl. in Lg. Bei der Kalischmelze entstehen *Benzoesäure* und *p-Brombenzoesäure*. — 2. *p-Brom-o-Benzoylbenzoesäure* vom F. 172,5°, die von KOHLER, HERITAGE und BURNLEY (Amer. Chem. Journ. **44**. 66; C. **1910**. II. 570) und in einem Patent der Gesellschaft für Anilinfabrikation beschrieben worden ist. Die beiden Säuren entstehen in einem Mengenverhältnis von 55 : 45. — Führt man die Rk. zwischen *3-Bromphthalsäure*, Bzl. und $AlCl_3$ in Ggw. von Acetanhydrid aus, so entsteht eine geringe Menge einer Substanz von F. 148—150°, die nicht identisch ist mit *Diphenyl-3-Bromphthalid*. Dieses wurde aus dem gemischten Anhydrid der *6-Benzoyl-2-Brombenzoesäure* und *Essigsäure* vom F. 168,5° durch Behandlung mit $AlCl_3$ in Bzl. erhalten. F. 131°. — *4-Bromphthalsäureanhydrid* liefert mit Bzl., $AlCl_3$ und Acetanhydrid *Diphenyl-5-bromphthalid* und *Diphenyl-4-bromphthalid*. — Das 1. Prod. wurde auch aus dem *Anhydrid der 2-Benzoyl-4-Brombenzoesäure und Essigsäure*, das ein amorphes Pulver vom F. 83—87° ist, durch Behandlung mit $AlCl_3$ in Bzl. dargestellt. Aus Bzl. umgelöst schm. es bei 186°. — Diphenyl-4-bromphthalid wurde entsprechend aus *6-Benzoyl-3-Brombenzoesäure* gewonnen. F. 115,6°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1950—56. August [8/6.] 1921. Toronto, Univ.) OHLE.

Marcel Sommelet und **J. F. Hamel**, *Über die Kondensation des Monochloressigesters mit Magnesium in Gegenwart von Essigester*. Während bei der Kondensation von Chloressigester in indifferenten Lösungsmm. fast ausschließlich γ-Chloracetessigester entsteht (HAMEL, Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 390; C. **1921**. III. 864), ist bei Ggw. von Essigester nur die B. von *Acetessigester* zu beobachten. Dieser kann nun entweder durch Einw. der Mg-Verb. $ClMg \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ auf den als Lösungsm. dienenden Essigester entstanden sein oder seinen Ursprung der Zers. der Verb. $ClMg \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch W. verdanken. Verss., zwischen diesen beiden Möglichkeiten durch Ausführung der Kondensation in *Isovaleriansäureester* als Lösungsm. zu entscheiden, führten nicht zum Ziel. Es entsteht in geringer Menge ein β-Ketoester vom Kp_{12} 104—106°, der eine chlorfreie Cu-Verb. vom F. 150° liefert. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Prod. der Kondensation von Chloressigester mit Mg in Essigester sollten nach den obigen Ausführungen entweder γ-Benzoylacetessigester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, oder, im Falle der ausschließlichen Anwesenheit von $CH_3 \cdot C(O \cdot MgCl)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, andere Prodd. entstehen. Die Rk. liefert nun Benzoeester, *Benzoylessigester* und *α-Benzoylacetessigester* in wechselnden Mengen. Benzoylessigester entstammt der Rk.:

$$C_6H_5 \cdot COCl + ClMg \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = MgCl_2 + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$

Die B. von α-Benzoylacetessigester dürfte auf die Anwesenheit von $CH_3 \cdot CO \cdot CH(MgCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ in dem Reaktionsprod. zurückzuführen sein. Die Entstehung von Benzoesäureester wird durch die Gleichung:

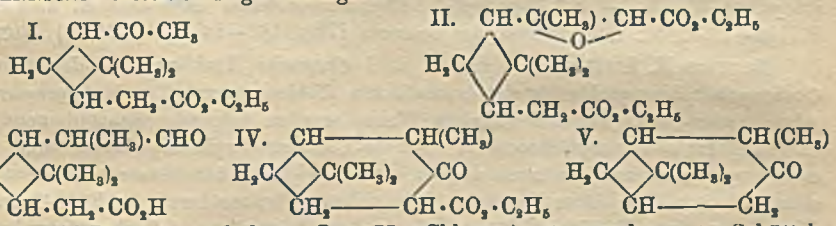
$$CH_3 \cdot C(O \cdot MgCl)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_5 \cdot COCl =$$
$$MgCl_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

verständlich. Durch das Ausbleiben der B. von γ-Benzoylacetessigester ist die Beteiligung des Essigesters an der Kondensation wahrscheinlich gemacht worden. — *Benzoylessigester*. *Cu-Verb.*, $CuC_{22}H_{22}O_6$ Gelbgrün, F. 172°. Ll. in h., l. in k. Bzl. — *α-Benzoylacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Natriumacetessigester und Benzoylchlorid in Ä.; man trennt vom O-acylierten Prod. durch 8%ig. NaOH. *Cu-Verb.*, $CuC_{26}H_{26}O_8$. Hellblau, F. 224°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 545—53. 20/7. [23/4.] 1921.) RICHTER.

J.-B. Senderens und **J. Aboulenc**, *Katalytische Hydrierung der Polyphenole*

auf nassem Wege. Hydrochinon wurde durch Hydrierung mit H_2 u. Ni unter 30 kg/qcm bei 130° in alkoh. Lsg. und 115° in wss. Lsg. in *Chinit* übergeführt. F. 95°. $Kp._{758}$ 247—248°. Auch bei 200° verläuft die Red. noch glatt. — *Resorcin* liefert bei 180° in alkoh. Lsg. unter 50 kg neben viel Cyclohexanol *Cyclohexandiol-1,3-(Resorcit)*. Unter 50 kg beginnt die Red. in alkoh. Lsg. bei 120° und verläuft rasch bei 130°; für wss. Lsg. sind die entsprechenden Tempp. 95 u. 105°. Glasige M., F. ca. 45°. $Kp._{758}$ 246—247°. Ll. in W., CH_3OH, A., wl. in der Wärme in Ä., Bzl., Essigester. — *Cyclohexandiol-1,2-(Pyrocatechit)*, entsteht aus *Brenzcatechin* in alkoh. Lsg. bei 120° unter 30 kg, in wss. Lsg. bei 145° unter 40 kg. Weiße M., F. 72°. $Kp._{760}$ 229—230°. Verhält sich gegen Lösungsmm. wie Resorcit. Die drei Cyclohexandiole sind Gemische von Diastereoisomeren. Auf dem gleichen Wege gelang die Red. von *Pyrogallol*, *Phloroglucin* und *Oxyhydrochinon*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1365—67. 19/12.* 1921.) RICHTER.

L. Ruzicka und H. Trebler, *Zur Kenntnis des Pinens. IV. Synthese des Pinocamphons und α-Pinens aus monocyclischen Verbindungen.* (3. Mitt.: RUZICKA, TREBLER, Helv. chim. Acta **4**. 566; C. **1921**. III. 1193.) Auf Grund der Helv. chim. Acta **3**. 763. 766; C. **1921**. III. 37 dargelegten Prinzipien läßt sich jetzt ein strukturchemisch lückenloser Weg zum Aufbau des Pinens angeben, wodurch zugleich die WAGNERsche Pinenformel gestützt wird. Aus *d,l-Pinonsäureäthylester* (I.) erhält man durch Kondensation mit Chloressigester den *Glyciddicarbonester* II., daraus durch Verseifung die freie Glycidsäure, die beim Schm. unter CO_2-Abspaltung in *Homopinocampheraldehydsäure* III. übergeht; der Ester der aus III. durch Oxydation erhältlichen *Homopinocamphersäure* läßt sich zum Ketoester IV. kondensieren, aus dem man durch Kochen mit verd. HCl das nach verschiedenen Methoden in α Pinen überführbare *d,l-Pinocamphon* V. erhält. Zu verwirklichen bleibt noch die Synthese der *d,l-Pinonsäure*. Die Unterschiede in den Konstanten der l-Pinonsäure aus Campheroxim (TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 3014) und der l-Pinonsäure aus natürlichem l-Pinoncamphon oder l-Pinen können auf Cis-trans-Isomerie beruhen, lassen sich aber auch so erklären, daß die TIEMANNsche Säure aus einem Gemisch von ca. $^1/_5$ l-Pinonsäure mit $^4/_5$ d,l-Pinonsäure besteht; Entscheidung hierüber läßt sich durch Überführung des d,l-Camphers in d,l-Pinonsäure nach der TIEMANNschen Reaktionsfolge erbringen.



110 g d,l-Pinonsäureäthylester (I.) u. 75 g Chloressigester werden unter Schütteln und guter Kühlung allmählich mit 41 g gepulvertem Na-Äthylat versetzt, 15 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. geschüttelt, dann 5 Stdn. im Wasserbad erwärmt; neben unverändertem Pinonsäureester erhält man 50 % der Theorie an *Glycidester*, $C_{16}H_{26}O_5$ = II.; dickfl., hellgelbes Öl, $Kp._{0,3}$ 140—150°. Kondensation mit Na-Amid nach CLAISEN liefert nur geringe Ausbeute. Die freie *Glyciddicarbonsäure*, $C_{12}H_{18}O_5$, aus dem Ester mit alkoh. Na-Äthylat, dann in k. wss. Lsg. mit HCl; Krystalle (aus Aceton), F. 128° unter starker Gasentw. (CO_2); zll. in h. W., kaum in Chlf., Bzl. u. Ä., zll. in Aceton, Essigester und A. — *Homopinocampheraldehydsäure*, $C_{11}H_{18}O_3$, wird aus der rohen Glycidsäure durch allmähliches Erhitzen im Vakuum der Gaedepumpe bis 230° erhalten; farbloses, dickfl. Öl, $Kp._{0,3}$ 130—140°; entfärbt Br in CS_2 momentan. Das wl. Ag-Salz ist ziemlich beständig. — *Semi-*

carbazon, $C_{12}H_{21}O_3N_3$, farbloses Krystallpulver (aus CH_3OH), F. 193—195° unter Zers. — Die Oxydation der Aldehydsäure zu *Homopinocamphersäure* erfolgt am besten durch 2%ig. $KMnO_4$ in verd. K_2CO_3-Lsg. Ozonisation in CCl_4 ergibt ein zähes, gelbes Peroxyd, das mit W. ein Gemisch von Aldehydsäure und Dicarbonsäure liefert. — *Homopinocamphersäurediäthylester*, $C_{15}H_{28}O_4$, aus dem Ag-Salz in sd. absol. Ä. mit C_2H_5J; $Kp_{0,9}$ 120°. — Durch Dest. von homopinocamphersaurem Pb ließ sich kein Keton erhalten. Am besten kocht man nach DIECKMANN mit 1 Mol. gepulvertem Na in Xylol und verseift den entstandenen rohen Ketoester IV. durch 5-stdg. Kochen des Vakuumdestillats mit 15%ig. HCl zum *d,l-Pinocamphon* V.; Ausbeute 10—20%. Bedeutend geringere Ausbeute wird erhalten, wenn man die rohe Homopinocamphersäure mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf ca. 150—160° erhitzt, den nach Abdestillieren der entstandenen Essigsäure bleibenden Rückstand 15 Stdn. im Rohr auf 160° erhitzt und dann durch Erhitzen im Vakuum bis 290° zers. — *Semicarbazon des synthetischen d,l-Pinocamphons*, $C_{11}H_{19}ON_3$, F. 208° (aus A.). Ein aktives Pinocamphon aus schwach akt. Pinonsäureester zeigte F. 215°. — *d,l-Pinocamphonoxim*, F. 85° (aus Ä.). (Helv. chim. Acta **4**. 666—78. 1/10. [4/7.] 1921. Zürich, Techn. Hochschule.) HÖHN.

Ramart, *Über die molekulare Umlagerung, die die Dehydratation des 1,1-Diphenyl-2,2-dimethylpropanols-1 begleitet.* Das bei der Einw. von Acetylchlorid-Essigsäureanhydrid auf den genannten Alkohol entstehende Chlorid $C_{17}H_{19}Cl$ vom F. 109° (vgl. RAMART-LUCAS, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1088; C. **1912**. I. 2016. Ann. de Chimie [8] **30**. 349; C. **1914**. I. 24) ist als 2,2-Diphenyl-3-methyl-3-chlorbutan erkannt worden. Bei seiner B. muß eine Trimethylenverb. als Zwischenprod. auftreten:

$$(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2C\underset{CH_2}{\diagup\!\!\diagdown}C(CH_3)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2.$$

2,2-Diphenylpentanol-3. Aus α,α-Diphenylpropionaldehyd u. Äthylmagnesiumbromid. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{40} 210—212°. Gibt kein Phenylurethan. — *2,2-Diphenyl-3-chlorpentan.* Aus dem Alkohol und $SOCl_2$. Zers. sich teilweise bei der Dest. — *2,2-Diphenyl-3-methylbutanol-3.* Aus α,α-Diphenylpropionsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid. Kp_{14} 186—187°. Spaltet bei Einw. von Phenylisocyanat W. ab. — *2,2-Diphenyl-3-methyl-3 chlorbutan.* Aus dem A. und $SOCl_2$. F. 108—109°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1182—84. 5/12.* 1921.) RICHTER.

Maurice E. Smith, *Die Friedel und Craftsche Reaktion. Kondensation der Carbomethoxybenzoylchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* In der üblichen Weise wurden folgende Benzophenonderivv. dargestellt: *o-Benzoylbenzoesäure* aus *o-Carbomethoxybenzoylchlorid* und *Bzl.*, *m-Benzoylbenzoesäure*, die nach diesem Verf. in beträchtlich besserer Ausbeute entsteht als nach den bisher beschriebenen, *p-Benzoylbenzoesäure* vom F. 194° und ihr *Methylester* vom F. 106—107°, *p-Toluyl-o-benzoesäure* aus *o-Carbomethoxybenzoylchlorid* und *Toluol* und darauffolgender Verseifung mit alkoh. KOH, die aus verd. A. umkrystallisiert bei 96—100°, wasserfrei bei 138—140° schm. Bei der Kalischmelze entstehen *Benzoesäure* und *p-Toluylsäure*, die durch Oxydation zu *Terephthalsäure* und Umwandlung in den *Dimethylester* identifiziert wurde. — *p-Toluyl-m-benzoesäure* vom F. 172° und ihr *Methylester* vom F. 108°; *p-Toluyl-p-benzoesäure* vom F. 228° und ihr *Methylester* vom F. 126°. — *2,4-Dimethylbenzoyl-o-benzoesäure* aus *o-Carbomethoxybenzoylchlorid* und *m-Xylol*; sie krystallisiert aus Bzl. in feinen Nadeln vom F. 139—140°, liefert bei der Kalischmelze *Benzoesäure* und *2,4-Dimethylbenzoesäure* und ist identisch mit der von MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 636) aus *Phthalsäureanhydrid*, *m-Xylol* und $AlCl_3$ gewonnenen Säure. — *2,4-Dimethylbenzoyl-m-benzoesäure* vom F. 168°, die bei der Kalischmelze

einerseits in *Benzoe-* und *2, 4-Dimethylbenzoesäure* andrerseits in *m-Xylol* und *Isophthalsäure* zerfällt. Ihr *Methylester* krystallisiert aus CH_3OH in Nadeln vom F. 73°. — *2, 4-Dimethylbenzoyl-p-benzoesäure* vom F. 184—185° und ihr *Methylester*, aus CH_3OH in Nadeln krystallisierend, vom F. 59°. Bei der Kalischmelze zerfällt die Säure in analoger Weise wie das m-Isomere. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1920—1924. August [18/5.] 1921. Toronto, Univ.) OHLE.

T. C. Mc Mullen, *Die Friedel-Craftssche Reaktion. Die Darstellung von 2-p-Toluylbenzoesäure.* Die von RUBIDGE und QUA (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 732; C. **1914**. I. 1949) beim Studium der Rk. zwischen Phthalsäure, Bzl. und $AlCl_3$ erhaltenen Ergebnisse werden auch für den Fall bestätigt, wenn der KW-stoff durch *Toluol* vertreten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1965. August [4/5] 1921. Toronto, Univ.) OHLE.

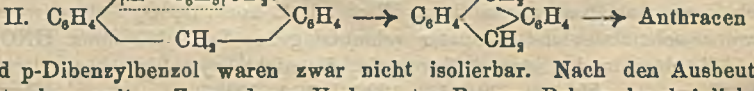
R. Scholl und **G. Schwarzer**, *Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid.* V. Mitteilung. *Versuche mit Benzil, Stilben und Phenanthren.* (IV. vgl. SCHOLL und NEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 118; C. **1922**. I. 693.) *Benzil* und *$AlCl_3$* geben, ähnlich wie *α*-Naphthylphenylketon Benzanthron (SCHOLL und SEER, LIEBIGS Ann. **394**. 136; C. **1913**. I. 607) liefert, unter Abspaltung von H_2 *Phenanthrenchinon*, am besten bei 1stdg. Erhitzen einer innigen Mischung auf 120°. M. mit k. verd. HCl zers., Rückstand mit sd Eg. extrahiert, Lsg. mit k. W. gefällt. Nd. mit Ä. gewaschen, mit Disulfitlauge in Ggw. von A. bei 50—60° ausgezogen. Aus der Lsg. fällt HCl Phenanthrenchinon. Ausbeute nur 25%, wahrscheinlich infolge B. von Reduktionsprodd. bei der Kondensation. Bei mehrstdg. Zusammenbacken von Benzil mit $AlCl_3$ bei 80—100° neben Phenanthrenchinon B. von zwei in NaOH gelbrot bis braun l. Prodd. Eines fällt aus der alkal. Lsg. durch Luftsauerstoff, $K_3Fe(CN)_6$ oder Natriumhypochlorit, das andere erst beim Ansäuern. (Kein Phenanthrenhydrochinon oder Anthrahydrochinon.) — Desoxybenzoin bleibt beim Verbacken mit $AlCl_3$ bei 100° fast ganz, bei 200° größtenteils unverändert. (Kein Phenanthren.) — *Stilben* und *$AlCl_3$* ließen sich nicht zu Phenanthren kondensieren (vgl. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1212; C. **1912**. I. 1902), vielmehr entsteht schon in sd. CS_2 ein Polymeres, nach Beststs. in sd. Bzl. höchstens ein *Trimeres*, $(C_{14}H_{12})_3$ (?), bei 8stdg. Erhitzen. M. mit HCl zers., CS_2 mit Dampf entfernt, Rückstand mit sd. A. ausgezogen, Ungel. in k. Bzl. gel., rotes grün fluorescierendes Filtrat mit PAe. versetzt. Gelbes amorphes Prod., sintert bei ca. 165°, wird vorher dunkel, verkohlt bei höherer Temp., fast unl. in A., Ä., Lg., Aceton, Eg., leichter in Bzl., ll. in Chlf. und CS_2 gelblich mit ganz schwacher schmutziggrüner Fluorescenz. L. in konz. H_2SO_4 gelbbraun. $KMnO_4$ in sd. W. wird langsam, Chromsäure in sd. Eg. rasch reduziert. Bei 24-stdg. Erhitzen mit 20-facher Menge verd. HNO_3 (1,15) auf 150° B. einer amorphen *Säure*, $C_{18}H_{10}O_6$ (?), vielleicht Benzildicarbonsäure. Möglicherweise erfolgt die B. des Polymeren unter H-Verschiebung etwa zu einer Verb. $C_6H_5CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4CH : CH \cdot C_6H_4CH(C_6H_5) \cdot CH_2C_6H_5$ oder mehreren Stellungsisomeren dieser Konst.

Da das Kondensationsprod. aus Stilben und $AlCl_3$ möglicherweise über die Vorstufe des Phenanthrens entstanden war, erfolgte noch die Unters. des Verh. von *Phenanthren* gegen *$AlCl_3$*. In Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temp. B. schwarzer MM. In CS_2 bei 8 stdg. Sieden B. eines gelben amorphen *Prod.*, verschieden von dem aus Stilben, Zus. $(C_{14}H_{10})_x$ (?). Wird dunkel, zers. sich ohne F. gegen 225°, ähnlich l. wie das Prod. aus Stilben. Wird mit k. konz. H_2SO_4 fast schwarz, beim Erwärmen schmutzigviolette, später schmutziggrüne Lsg. Mit konz. HNO_3 (1,41) bei —8° B. einer in der Säure l. Nitroverb., die nicht krystallinisch erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 324—30. 11/2. 1922. [17/11. 1921.]) BENARY.

Roland Scholl und **Christian Seer**, *Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid.* VI. Mitteilung. *Versuche mit Phenoläthern und mit Diphenylmethan.* (V. vgl. SCHOLL u. SCHWARZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 324; vorst. Ref.) I. *Phenol-, bezw. Naphtholäther und $AlCl_3$.* Der Erwartung gemäß erfolgt Verknüpfung der aromatischen Kerne bei den Äthern des Naphthalins infolge der Beweglichkeit der p-, bezw. o-H-Atome besonders leicht, in Nitrobenzol schon bei gewöhnlicher Temp. Aus α-Naphtholmethyl- und -äthyläther entstehen 4,4'-Dimethoxy-, bezw. Diäthoxy-1,1'-dinaphthyl, letzteres zu 70%. Bei den Äthern des β-Naphthols scheint Rk. weniger leicht stattzufinden, entsprechend dem Verh. gegen alkoh. Br (K. H. MEYER und LENHARDT, LIEBIGS Ann. **398**. 72; C. **1913**. II. 138). Unter gleichen Bedingungen gab β-Naphtholmethyläther sehr wenig 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthyl. Bei den Phenoläthern wurden nur beim Resorcindimethyläther bei gewöhnlicher Temp. kleine Mengen des Tetramethyläthers des Diresorcins erhalten. Das Nitrobenzol spielt bei den Verss. eine wesentliche Rolle. Um den kerngebundenen H schon bei gewöhnlicher Temp. abzustoßen, muß sich der lockernden Wrkg. des $AlCl_3$ die lockernde und acceptorische Wrkg. des Nitrobenzols vereinen. Chlorameisensäureester, der bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. wie Chloralkyl wirkt (HARTMANN u. GATTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3534; C. **93**. I. 256; KUNCKELL und ULEX, Journ. f. prakt. Ch. **86**. 518; C. **1912**. II. 2068), gibt mit α-Naphtholäthyläther und $AlCl_3$ in Nitrobenzol nur 4,4'-Diäthoxy-1,1'-dinaphthyl. Die Geschwindigkeit der Verknüpfung der aromatischen Kerne ist so groß, daß die äther- und esterspaltende Wrkg. des $AlCl_3$ nicht zur Geltung kommt. Das Nitrobenzol dürfte sich mit den Phenoläthern unter B. von Molekülverb. vereinen, die durch $AlCl_3$ erleichtert wird (vgl. OLIVIER, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**. 241; C. **1918**. I. 1157). Das $AlCl_3$ scheint demnach den aromatischen H der Phenoläther u. außerdem die Nitrogruppe im Nitrobenzol zu aktivieren. Das Nitrobenzol macht nicht nur durch Absättigung von Nebenvalenzen am C der aromatischen Kerne gebundenen H beweglich, sondern wirkt auch im Verein mit dem $AlCl_3$ reduzierend.

4,4'-Diäthoxy-1,1'-dinaphthyl, $C_{24}H_{22}O_2$, aus α-Naphtholäthyläther in Nitrobenzol mit $AlCl_3$ unter Kühlung mit W. Nach 16 Stdn. Nd. filtriert, mit Ä. gewaschen. Aus Bzl.-A. schimmernde Blättchen, F. 212—213°, ll. in Bzl., wl. in A. Weitere Mengen im Nitrobenzolfiltrat. Versetzen mit verd. HCl und Abblasen des Nitrobenzols mit Dampf. B. ebenso in Ggw. von $ClCOOC_2H_5$. — *4,4'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthyl* entsteht analog aus α-Naphtholmethyläther. — Rkk. mit β-Naphtholmethyläther s. o. — *Diresorcintetramethyläther*, aus Resorcindimethyläther u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 8-stdg. Stehen. Nach Zusatz von W. und etwas HCl Nitrobenzol mit Dampf entfernt, Rückstand braunes Pech im CO_2-Strom dest. Aus verd. CH_3OH mit Tierkohle braune Nadeln, F. 124°. — II. *Diphenylmethan* und *$AlCl_3$* (mit **Heinrich Neumann**) reagieren bei gewöhnlicher Temp. ohne B. von Harzen, während beim Anthracen und Phenanthren in Nitrobenzol mit $AlCl_3$ zwar auch leicht Rk., aber unter tiefgreifender Veränderung und B. kohliger Massen erfolgt. $(C_6H_5)_2CH_2$ liefert bei der Rk. *Anthracen* u. *Bzl.* Die B. von Anthracen hat schon RADZIEWANOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 3236; C. **95**. I. 80) bei der Rk. beobachtet und als Zwischenprod. Benzylchlorid angenommen. Infolge der B. von Bzl. und fehlender HCl-Abspaltung wird der Verlauf der Rk. jedoch anders erklärt.

I. $C_6H_5CH_2\cdot C_6H_5 + H|C_6H_4CH_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH_2\cdot C_6H_4CH_2\cdot C_6H_5 + C_6H_6$

II. 

o- und p-Dibenzylbenzol waren zwar nicht isolierbar. Nach den Ausbeuten an Bzl. ist aber weitere Zers. der p-Verb. unter B. von Bzl. wahrscheinlich. Die

Wrkg. des $AlCl_3$ bei der Rk. entspricht also der zersplitternden Wrkg. auf Toluol u. andere Bzl-Homologe oder Tetrahydronaphthalin (vgl. Tetralingesellschaft, D. R. P. 333158; C. **1921**. II. 739). Dihydroanthracen wird, wie der Vers. mit oder ohne Bzl. als Lösungsm. zeigte, bei gewöhnlicher Temp. zu Anthracen dehydriert, wahrscheinlich unter B. der entsprechenden Menge höher hydrierter Prodd. (In Nitrobenzol B. kohliger Massen unter starker Erwärmung.) Anthracen gibt mit $AlCl_3$ schon bei gewöhnlicher Temp. die Al-Verb. des Anthracens (Lavaux, Ann. Chim. et Phys. **20**. 433; C. **1910**. II. 1386). Ebenso wie die B. von Anthracen aus $(C_6H_5)_2CH_2$ und $AlCl_3$ wird die von meso-Dimethylanthracenhydrür aus a. Diphenyläthan und $AlCl_3$ (vgl. Radziewanowski, l. c.; Cook u. Chambers, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 334; C. **1921**. I. 901) erklärt und von meso-Phenylanthracen bei Darst. von $(C_6H_5)_3CH$ mit $AlCl_3$. Aus $(C_6H_5)_3CH$ entsteht 9,10-Diphenyl 9,10-dihydroanthracen (vgl. Inanendra Nath Ray, Journ. Chem. Soc. London **117**. 1335; C. **1921**. I. 369) u. daraus durch weitere Abspaltung von Bzl. meso-Phenylanthracen oder $(C_6H_5)_3CH$ geht erst zum Teil in $(C_6H_5)_2CH_2$ über u. vereinigt sich mit diesem unter B. von Bzl. zu meso-Phenyldihydroanthracen, das in meso-Phenylanthracen sich verwandelt. — Aus $(C_6H_5)_2CH_2$ und $AlCl_3$ bei 17-stdg. Stehen keine HCl-Entw. Braune feste M. neben leichtbeweglicher Fl., aus Bzl. bestehend. Festes mit verd. HCl zers., mit Dampf dest. Anthracen neben Bzl. über. Im rückständigen Öl vermutlich p-Dibenzoylbenzol. Ausführung der Rk. bei erhöhter Temp. (85°) liefert etwas HCl, sonst auch Bzl. und Anthracen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 330—41. 11/2. 1922. [17/11. 1921.].) Benary.

Grandmougin, *Über halogenierte Indigoverbindungen.* Wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 982; C. **1922**. I. 568) mitgeteilt wurde, ist Octabromindigo merklich röter als die Hexabromverb., was auf den erythrogyren Einfluß der Stellungen 6,6′ zurückzuführen ist. Ebenso ist Octachlorindigo violetter als 5,7,5′,7′-Tetra-, Penta- und Hexachlorindigo. Diese Verschiebung der Nuance nach Rot beruht auf dem Auftreten einer neuen Absorptionsbande im Grün. Da Cl einen weniger bathochromen Einfluß als Br hat, ist 5,7,5′,7′-Tetrachlorindigo violetter als die entsprechende Br-Verb. Die Unters. der Absorptionsspektra ergab folgendes:

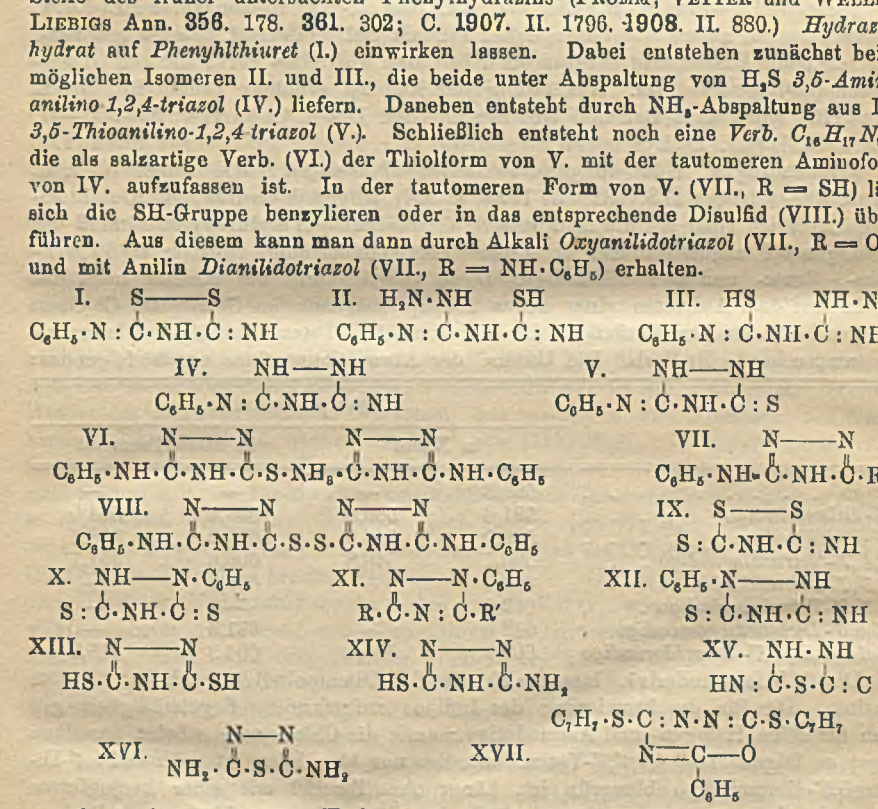
	Absorptionslinien			
	in Xylol		in Methylbenzoat	
Indigo	590,3	—	—	—
6,6′-Dibromindigo	591,6	536,5	593,5	554,0
6,6′-Dijodindigo	598,0	546,5	600,9	558,1
4,7,4′,7′-Tetrachlorindigo . .	596,7	546,8	600,6	551,7
5,7,5′,7′-Tetrachlorindigo . . .	609,0	—	616,6	—
5,7,5′,7′-Tetrabromindigo . . .	613,2	—	—	—
4,4′,5,5′-Dichlordibromindigo .	612,5	—	631,3	—
4,5,6,7,4′,5′,6′,7′-Octachlorindigo	606,9	555,4	604,3	555,2

Die 6,6′-Halogenderivv. lassen sich aus 6,6′-Diaminoindigo nach Sandmeyer erhalten. Die für die Bromierung des Indigos aufgefundene Regelmäßigkeit gilt auch für seine Halogen- und Aminoderivv.; auch die Chlorierung scheint derselben Regel zu folgen. Daß 4,7,4′,7′-Tetrachlorindigo nur blauviolett ist, während 4,4′-Dichlor-5,5′-dibromindigo blaugrün ist, hängt ohne Zweifel mit einer konjugierten Wrkg. der Substituenten zusammen. Außerdem dürfte den verschiedenen Stellungen nicht derselbe chromogene Einfluß zukommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1363—65. 19/12.* 1921.) Richter.

Marcel Sommelet, *Kondensation von Estern mit Estern α-bromierter Säuren in Gegenwart von Zink, γ-Äthoxyacetessigester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1912**. I. 1447.) Nachzutragen ist folgendes: *γ-Äthoxyacetessig-*

ester, D.$^{0}_{4}$ 1,065; D.$^{17}_{4}$ 1,047. — *3-Äthoxymethylpyrazolon*, wl. in Bzl. und CS_2 in der Wärme, l. in h. W. und Essigester. — *1-Phenyl-3-äthoxymethylpyrazolon*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2$. Aus Äthoxyphenylacetessigester, Phenylhydrazin und A., F. 82—83°, wl. in Ä. — *α-Benzyl-γ-äthoxyacetessigester*, D.$^{15}_{4}$ 1,073. — *1-Äthoxy-4-phenylbutanon-2*, Kp.$_{18}$ 143—147°; Kp.$_{24}$ 159—161°, D.$^{19}_{4}$ 1,017. Gibt eine in W. zll. Disulfitverb. — *γ-Methoxyacetessigsäureäthylester. Cu-Verb.*, $CuC_{14}H_{22}O_8$. Grüne Nadeln aus h. Bzl. — *γ-Isobutoxyacetessigsäureäthylester. Cu-Verb.*, $CuC_{20}H_{34}O_8$. Krystalle aus verd. A., F. 96°. Sll. in A., Bzl., Aceton u. Essigester. — *γ-Phenoxyacetessigsäureäthylester. Cu-Verb.*, $CuC_{24}H_{26}O_8$. Hellgrünes Krystallpulver, F. 162 bis 163°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 553—65. 20/7. [24/5.] 1921.) Rr.

Emil Fromm, *Disulfide mit benachbarten einfachen und mehrfachen Bindungen. Synthesen von Triazolen und Thiodiazolen.* (Bearbeitet von **Erich Kayser, Karl Briegleb** und **Erich Föhrenbach.**) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2840; C. **1922**. I. 136.) Hydrazine wirken nach den bisherigen Erfahrungen ebenso wie Aniline auf Disulfide mit Doppelbindungen unter Abspaltung von S ein. Vf. hat jetzt an Stelle des früher untersuchten Phenylhydrazins (Fromm, Vetter und Weller, Liebigs Ann. **356**. 178. **361**. 302; C. **1907**. II. 1796. **1908**. II. 880.) *Hydrazinhydrat* auf *Phenylthiuret* (I.) einwirken lassen. Dabei entstehen zunächst beide möglichen Isomeren II. und III., die beide unter Abspaltung von H_2S *3,5-Aminoanilino-1,2,4-triazol* (IV.) liefern. Daneben entsteht durch NH_3-Abspaltung aus III. *3,5-Thioanilino-1,2,4-triazol* (V.). Schließlich entsteht noch eine *Verb.* $C_{16}H_{17}N_9S$, die als salzartige Verb. (VI.) der Thiolform von V. mit der tautomeren Aminoform von IV. aufzufassen ist. In der tautomeren Form von V. (VII., R = SH) läßt sich die SH-Gruppe benzylieren oder in das entsprechende Disulfid (VIII.) überführen. Aus diesem kann man dann durch Alkali *Oxyanilidotriazol* (VII., R = OH) und mit Anilin *Dianilidotriazol* (VII., R = $NH \cdot C_6H_5$) erhalten.



Auch die Einw. von Hydrazinen auf *Persulfocyansäure* (IX.) wurde näher untersucht. Zunächst wurde das schon von Fromm und Schneider (Liebigs Ann. **348**. 174; C. **1906**. II. 793) mit *Phenylhydrazin* erhaltene *1-Phenyl-3,5-dithio-1,2,4-triazol* (X.) durch Derivv. seiner Konst. nach sichergestellt. Es liefert in seiner tautomeren Form (XI., R und R' = SH) Thioäther, die sich zu Disulfonen oxydieren lassen. In dem Disulfon läßt sich die eine SO_2CH_3-Gruppe, und zwar nur

die dem C_6H_5 benachbarte (R′ in XI.), mit NaOH abspalten und gegen OH austauschen. Auch das zweite früher (l. c.) aus Persulfocyansäure und Phenylhydrazin erhaltene Prod., das *1-Phenyl-5-thio-3 amino-1,2,4-triazol* (XII) wurde durch den der tautomeren Form entsprechenden Thioäther und dessen Benzoylverbb. charakterisiert. Mit *Hydrazinhydrat* liefert die Persulfocyansäure die beiden möglichen Prodd., nämlich *3,5-Dithio 1,2,4-triazol* und *3,5-Thioamino-1,2,4-triazol*, welche beide den tautomeren Formeln XIII. und XIV. entsprechend sauer reagieren; von den zunächst entstehenden Hydrazinsalzen dissoziiert beim Eindampfen nur das von XIV. Diese beiden Prodd., deren Konst. noch durch Derivv. sichergestellt wurde, erwiesen sich als verschieden von zwei Verbb., die Freund und Imgart (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 946; C. **95**. I. 1139) durch Spaltung von *Hydrazodithiodicarbonamid* erhalten haben und denen diese Autoren dieselben Konstst. zuerteilten. Es konnte erwiesen werden, daß die früher als *Thiourazol* (*Dithiotriazol*) bezeichnete *Verb.* $C_2H_3N_3S_2$ ein *3,5-Thioaminothiodiazol* (XV.) ist, während die gleichzeitig entstehende *Verb.* $C_2H_4N_4S$ nicht Aminothiotriazol sondern *Diaminothiodiazol* (XVI.) ist.

Mit **Erich Kayser**. *Phenyldithiobiuret* liefert mit Hydrazinhydrat in h. wss. Lsg. *Phenylthioharnstoff*, $C_7H_8N_2S$, vom F. 154° und *3,5-Thioanilido-1,2,4 triazol*, $C_8H_8N_4S$ (V.), Krystalle aus W., F. 268°. Entsteht besser aus Phenylthiuret, z. T. als *Salz aus Thioanilidotriazol* und *Aminoanilinotriazol*, $C_{16}H_{17}N_9S$ (VI.). Krystalle aus W., F. 70°, durch HCl zerlegt. — *3,5-Aminoanilino 1,2,4-triazol*, $C_8H_9N_5$ (IV.), Krystalle, F. 77°. — *Chlorhydrat*, Krystalle. — *Monobenzoylverb.*, $C_{15}H_{13}ON_5$, Krystalle aus A., F. 142°. — *3,5-Thiobenzylanilinotriazol*, $C_{15}H_{14}N_4S$ (VII., R = $S \cdot C_7H_7$), aus V. mit Benzylchlorid u. NaOH in w. A., Nadeln aus A., F. 168°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{29}H_{22}O_2N_4S$, Nadeln aus A. oder Ä., F. 108. — *Dibenzoylverb. des Thioanilidotriazols*, $C_{22}H_{16}O_2N_4S$, gelbliche Nadeln aus A., F. 130°. Aus Phenylthiuret u. N_2H_4, H_2O entsteht noch *Aminoguanidophenylthioharnstoff*, $C_8H_{11}N_5S$ = $C_6H_5 \cdot N : C(SH) \cdot NH \cdot C(: NH) \cdot NH \cdot NH_2$. Krystalle aus W., F. 155°. Lieferte beim Kochen mit Alkali Aminoanilinotriazol. — *Benzalverb.*, $C_{15}H_{15}N_5S$, gelbe Nadeln aus A., F. 223°. — *Disulfid des 3,5-Thioanilino-1,2,4-triazols*, $C_{16}H_{14}N_8S_2$ (VIII.), aus Thioanilinotriazol mit $FeCl_3$, gelbe Krystalle aus Eg. + W., F. 225°. Liefert beim Kochen mit NaOH *3,5-Oxyanilino-1,2,4-triazol*, $C_8H_8ON_4$ (VII., R = OH), Krystalle aus W., F. 169°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{16}O_3N_4$, Krystalle aus A., F. 166°. — *3,5-Dianilino-1,2,4-triazol*, (VII., R = $NH \cdot C_6H_5$), aus dem Disulfid mit Anilin, nicht isoliert. — *Tribenzoylverb.*, $C_{35}H_{25}O_3N_5$. Nadeln aus A., F. 88°.

Mit **Karl Briegleb**. *1-Phenyl-3,5-dimethyldithio-1,2,4-triazol*, $C_{10}H_{11}N_3S$ (XI., R und R′ = $S \cdot CH_3$), aus Phenyldithiotriazol mit CH_3J und NaOH, Nadeln aus 60%ig. A., F. 73,5°, l. in W., ll. in Ä. Gibt mit $KMnO_4$ *1-Phenyl-3,5-dimethyldisulfon-1,2,4-triazol*, $C_{10}H_{11}O_4N_3S_2$ (XI., R und R′ = $SO_2 \cdot CH_3$), Nadeln aus A., F. 182°, swl. in W., Ä. und Bzl., ll. in Eg. [Bei Verwendung von zu wenig $KMnO_4$ entstand einmal eine *Verb.* $C_{10}H_{11}O_3N_3S_2$ (Monosulfon oder Disulfoxyd?), Krystalle aus W. u. A., F. 104,5°.] — *1 Phenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol*, $C_9H_9O_3N_3S$ (XI., R = $SO_2 \cdot CH_3$, R′ = OH), aus dem Disulfon mit h. NaOH, Krystalle aus A. F. 206°. Läßt sich auch aus *α-Phenylthiosemicarbazido-α-* und *β-carbonsäureester* gewinnen. [*α-Phenylthiosemicarbazido-α-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_2N_3S$, krystallinisches Pulver, F. 219—220°. Gibt mit Alkali *1-Phenyl-3-thio-5-oxy-1,2,4-triazol*, F. 195°. — *1-Phenyl-3-methylthio-5-oxy-1,2,4-triazol*, F. 178°.] — *1-Phenyl-3-methylsulfon-5-methoxy-triazol*, $C_{10}H_{11}O_3N_3S$ (XI., R = $SO_2 \cdot CH_3$, R′ = OCH_3), Nadeln aus A., F. 206°. — *1-Nitrophenyl-3,5-dimethyldisulfon-1,2,4-triazol*, $C_{10}H_{10}O_6N_4S_2$, aus Phenyldimethyldisulfontriazol durch Nitrierung, Nadeln aus Eg., F. 238°. Gibt mit Alkali *1-Nitrophenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol*, $C_9H_8O_5N_4S$. Entsteht auch beim Nitrieren von Phenylmethylsulfonoxytriazol, hellgelbe Krystalle aus A., F. 234°. — *1-Phenyl-3-amino-5-methylthiotriazol*, $C_9H_{10}N_4S$, aus Phenylthioamino-

triazol (XII.) mit CH_3J und NaOH, Nadeln aus A., F. 148°. — *Monobenzoylverb.*, $C_{16}H_{14}ON_4S$, mit Benzoylchlorid und Pyridin oder aus Phenylbenzoylaminothiotriazol mit CH_3J, Krystalle aus A., F. 141,5°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{23}H_{18}O_2N_4S$, beim Erhitzen mit Benzoylchlorid, Nadeln aus A., F. 152°.

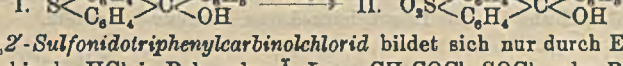
Mit **Karl Briegleb** und **Erich Föhrenbach.** *3,5-Aminothio-1,2-4-triazol*, $C_2H_4N_4S$ (XIV.), Nadeln aus verd. Säuren oder W., wl. in organischen Lösungsmm., l. in Alkalien, F. 298°. — *3,5 Dithio-1,2,4-triazol*, $C_2H_3N_3S_2$ (XIII.), Krystalle aus W., F. ca. 196° (Zers.), rötet und entfärbt Lackmus, reduziert J, $FeCl_3$ u. K_3FeCy_6, ll. in A. u. W. — *Hydrazinsalz*, $C_2H_7N_5S_2$, Krystallwarzen aus W., F. 268° (Zers.). — *Bleisalz*, $C_2HN_3S_2Pb$, unl. — *3,5-Dithion-1,2,4-tribenzoyl-1,2,4-triazolidin*, $C_{23}H_{15}O_3N_3S_2$, aus dem Dithiotriazol mit Benzoylchlorid und NaOH, Krystalle aus Aceton, F. 171°. — *2,4-Dibenzoyl 3-thion-5-imino-1,2,4-triazolidin*, $C_{16}H_{12}O_2N_4S$, analog aus Aminothiotriazol, gelbliche Krystalle aus A., F. 178°. — *3,5-Dibenzoldithio 1,2,4-triazol*, $C_{16}H_{15}N_3S_2$, Krystalle aus A. oder Bzl., F. 112°, entsteht auch aus der Dithiontribenzoylverb. beim Kochen mit Benzoylchlorid und NaOH. — *$C_{16}H_{15}N_3S_2$, HCl*, über 148° Zers., F. 157°, unl. in W. und HCl, l. in A. unter Dissoziation. — *3,5-Dibenzoldithio-4-benzoyl-1,2,4-triazol*, $C_{23}H_{19}ON_3S_2$, Nadeln aus A., F. 91°. Das Dithiotriazol gibt mit $FeCl_3$ ein *Disulfid*, das aber noch nicht rein dargestellt und untersucht werden konnte.

Mit **Erich Föhrenbach.** *Hydrazodicarbondithioamid* gibt mit fl. konz. HCl folgende beiden Verbb. *3-Thio-5-amino-4,1,2-thiodiazol*, $C_3H_3N_5S_2$ (XV.), zwl., F. 228—235° (Zers.). — *Bleisalz*, $C_4H_4N_6S_2Pb$, Krystalle aus Essigsäure. — *3,5-Diamino-4,1,2-thiodiazol* (XVI.), zll., F. 210°. — *3-Thion-5 amino-5,2-dibenzoyl 4,1,2-thiodiazolin*, $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$, Krystalle aus A., F. 224°. — *Thiobenzyl-ψ-semicarbazinocarbonsäurethiobenzylester*, $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = C_7H_7 \cdot S \cdot C(NH_2) : N \cdot N : C(OH) \cdot S \cdot C_7H_7$, aus Thioaminothiazol mit Benzylchlorid und NaOH in sd. A., gelbe palmblätterartige Krystalle aus A., F. 193°, liefert mit Benzoylchlorid u. NaOH ein *Anhydrobenzoat*, $C_{23}H_{19}ON_3S_2$ (XVII.), entsteht auch aus Thionaminodibenzoylthiodiazolin mit Benzylchlorid u. sd. alkoh. NaOH, hellgelbe Nadeln aus A., F. 123°. (Liebigs Ann. 426. 313—345. 16/2. 1922. [23/10. 1920]. Freiburg i. B., Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

M. Gomberg und **Wesley Minnis**, *Phenylthioxanthyl.* Das aus *Thioxanthon* und *Phenylmagnesiumbromid* dargestellte *Phenylthioxanthenolchlorid* ist gegen W. sehr empfindlich. Verss., das freie Radikal zu isolieren, schlugen fehl. Es bildet sich beim Schütteln der äth. Lsg. des Chlorids mit Ag. Beim Aufarbeiten der Lsg. erhält man jedoch ein dunkles Öl, das sich bald in hellrote Krystalle umwandelt. In Bzl. gel., mit PAe. gefällt; amorpher Nd., der keinen O mehr absorbiert, während das freie Radikal begierig O aufnimmt, und nicht unter 240° schm. Ebensowenig erfolgreich war ein Vers., in dem der Ä. durch Brombenzol als Lösungsm. ersetzt worden war. Bei Verwendung von Cu-Bronze an Stelle von Ag wurde dieselbe amorphe Substanz gewonnen. Sie zers. sich bei 300—302°, ist l. in Bzl., Xylol, Chlf., CS_2 mit weinroter Farbe, wl. in w. Aceton, unl. in Ä., PAe. und Gasolin. Vff. schließen aus diesen negativen Ergebnissen, daß Schlenk und Renning (Liebigs Ann. 394. 178; C. 1913. I. 411) nicht das freie Radikal in Händen gehabt haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1940—44. August [8/6.] 1921. Ann Arbor [Michigan], Univ.) Ohle.

M. Gomberg und **E. C. Britton**, *2,2'-Sulfonidotriphenylmethyl.* (Vgl. Gomberg u. Minnis, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1940; vorst. Ref.) Um das äußerst störende Salzbildungsvermögen des Brückenschwefels im Phenylthioxanthenolchlorid auszuschalten, wurde das *2,2'-Sulfonidotriphenylcarbinol* (II.) durch Oxydation des *Phenylthioxanthenols* (I.) mit CrO_3 in Eg. bei ca. 100° dargestellt. H_2O_2 hat sich für diesen Zweck nicht bewährt. Eine bessere Ausbeute liefert zwar die Umsetzung von *Benzophenonsulfon* mit *Phenylmagnesiumbromid*, doch ist die Trennung

des Carbinols vom Ausgangsmaterial umständlich. Das Carbinol krystallisiert aus einer Mischung gleicher Teile Chlf. u. A. in Nadeln vom F. 124—125°, ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsm. bei gewöhnlicher Temp. wl. und wird von konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe aufgenommen, aus der es bei Verd. mit W. unverändert wieder ausfällt. Bei der Red. mit $SnCl_2$ u. HCl in Eg. bei 100° entsteht das *2,2'-Sulfonidotriphenylmethan*, Nadeln vom F. 193—194°, das von PCl_5 nicht angegriffen wird und durch Behandlung mit CrO_3 in Eg. nicht mehr in das Carbinol zurückverwandelt werden kann.

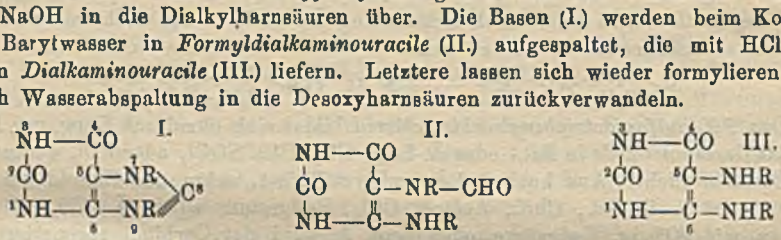


Das *2,2'-Sulfonidotriphenylcarbinolchlorid* bildet sich nur durch Einw. von PCl_5 auf das Carbinol. HCl in Bzl.- oder Ä.-Lsg., CH_3COCl, $SOCl_2$ oder PCl_3 verändern das Carbinol nicht. Aus hochsd. Lg. umkrystallisiert, schm. das Chlorid bei 160 bis 161°, ist ll. in Bzl., Chlf., Aceton, CCl_4, Essigester; wl. in Ä., CS_2. Durch Kochen mit 80%ig. Essigsäure oder verd. A. wird das Carbinol regeneriert. — Das freie Radikal wurde durch Schütteln des Chlorids mit Bzl. mit molekularem Ag, Verdampfen mit Bzl. und Fällen mit Ä. als hellgelbes, krystallinisches Pulver vom F. ca. 180° (unter Zers.) gewonnen, unl. in Ä., CS_2 u. Lg. Seine Lsgg. sind orangefarben, etwas heller als die des Phenylthioxanthyls. Mit CS_2 entsteht augenscheinlich ein Anlagerungsprod. — Das *Peroxyd* bildet sich sehr leicht an der Luft und krystallisiert in Nadeln vom F. 238—239° unter Zers. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 100° entsteht das Carbinol. — Das *Jodid* ist sehr unbeständig und wurde nicht isoliert. — Die in Bzl. und p-Bromtoluol ausgeführten Mol.-Gew.-Beststt. ergeben, daß das 2,2'-Sulfonidotriphenylmethyl in seinen Lsgg. zu 62—70% in dimolekularer Form vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1945—50. Aug. [8/6.] 1921. Ann Arbor [Michigan], Univ.) Ohle.

Joseph Greenwood Heap, William Jacob Jones und **John B. Speakman**, *Die Reindarstellung von Pyridin und einiger seiner Homologen. Pyridin* u. *2-Methylpyridin* wurden aus einer Leichtölfraktion von Steinkohlenteer durch fraktionierte Dest. getrennt u. über die $ZnCl_2$-Verbb. gereinigt. Reines Pyridin hat den $Kp._{761}$ 115,3° und $D.^{25}_4$ 0,9776, reines 2-Methylpyridin den $Kp._{760}$ 128—129° und $D.^{25}_4$ 0,9404. — *3-Methylpyridin* wurde einerseits aus einer Leichtölfraktion vom Kp. 143—144° gewonnen, andererseits aus einer Mittelölfraktion vom Kp. 139—143° und über die $ZnCl_2$-Verb. gereinigt. Im letzten Falle krystallisierte diese erst bei —15° aus ihrer alkoh. Lsg. aus; erst das 2-mal umgelöste Prod. scheidet sich bei Zimmertemp. aus. Die reine Base hat den $Kp._{760}$ 143,8° und $D.^{25}_4$ 0,9515 und ist zwischen 15 und 100° in allen Verhältnissen mit W. mischbar. Sie wurde durch Oxydation zu *Pyridin-3-carbonsäure* (F. 228°) identifiziert. — Aus den Mutterlaugen der $ZnCl_2$-Verb. des 3-Methylpyridins scheidet sich das entsprechende Salz des *2,6-Dimethylpyridins* als Öl aus, das in das gut krystallisierende $HgCl_2$-Doppelsalz übergeführt wurde. Daraus konnte die frei Base vom $Kp._{760}$ 137,5° u. $D.^{25}_4$ 0,9200 isoliert werden. Sie ist nicht in allen Verhältnissen mit W. mischbar. Ihre Einheitlichkeit wird durch Oxydation zur entsprechenden *Dicarbonsäure* vom F. 228° erwiesen. — Aus der Mittelölfraktion vom Kp. 155—157° wurde *2,6-Dimethylpyridin* ebenfalls über das $HgCl_2$-Doppelsalz vom F. 128° dargestellt. Die Base hat den $Kp._{760}$ 157,1° und $D.^{25}_4$ 0,9273. Die kritische Lösungstemp. in W. beträgt 22,5°. Identifizierung durch Oxydation zur *Pyridin-2,4-dicarbonsäure* vom F. 241°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1936—40. Aug. [9/6.] Manchester, Univ.) Ohle.

I. **Heinrich Biltz**, *7,9-Dialkyldesoxyharnsäuren*. Vf. hat die früher (Bilz und Strufe, Liebigs Ann. **423**. 200; C. **1921**. III. 1020) bei den 9-Alkyl-8-thioharnsäuren erprobte Entschwefelung zu 9-Alkylxanthinen mittels HNO_2 jetzt auf die *7,9-Dialkyl-8-thioharnsäuren* angewandt. Die Verss. verliefen unerwartet; es entstand

keine Dialkylharnsäure, sondern eine um ein O ärmere xanthinähnliche Base eines neuen Typus, den Vf. als „*Desoxyharnsäuren*" bezeichnet. Dieselben entstehen auch, zunächst als Salze der Polyjodwasserstoffsäuren, bei Einw. von J auf ein wss. Gemisch der Na-Salze der 7,9-Dialkylthioharnsäuren mit $NaHCO_3$ u. KJ, mit SO_2 erhält man dann die Jodhydrate und mit PbO die freien Basen. Für diese nimmt Vf. Formel I. an. Die Polyjodhydrate gehen beim schnellen Aufkochen mit 2-n. NaOH in die Dialkylharnsäuren über. Die Basen (I.) werden beim Kochen mit Barytwasser in *Formyldialkaminouracile* (II.) aufgespaltet, die mit HCl die freien *Dialkaminouracile* (III.) liefern. Letztere lassen sich wieder formylieren und durch Wasserabspaltung in die Desoxyharnsäuren zurückverwandeln.



II. **Heinrich Biltz** und **Hans Bülow**, *7,9-Dimethyldesoxyharnsäure. 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_2N_4S$. Aus 7-Methyluramil beim Schütteln mit Methylsenföl und 2-n. NaOH, vierseitige Prismen aus W., sintert über 215°. F. 224° (geringe Bräunung), ll. in NH_4OH, die Lsg. färbt sich an der Luft rot, l. in ca. 30 Tln. W. von 60°, wl. in A. u. Eg., swl. in Bzl., Chlf., Ä. Gibt Murexidrk., liefert beim Kochen mit 10%ig. HCl *7,9-Dimethyl-8-thioharnsäure*, $C_7H_8O_2N_4S$. Nadelbüschel aus viel W., F. gegen 362° (Zers., tiefe Bräunung), l. in ca. 600 Tln. sd. W., swl. in A. Liefert mit J Additionsprodd. — *7,9-Dimethyldesoxyharnsäure*, $C_7H_8O_2N_4$ (I.). Aus vorstehender Verb. mit HCl und $NaNO_2$ oder besser nach der Jodmethode. Nadelbüschel aus W., Blättchen aus W. + A., bei 385° Zers. und Braunschwarzfärbung, Löslichkeit in sd. W. ca. 4%, zll. in Eg, wl. in den übrigen Lösungemm., schmeckt alaunartig süßlich, ausgeprägt basisch. — $C_7H_8O_2N_4, HCl$, Nadeln aus W., sintert über 330°, bei 345—350° Aufschäumen und Dunkelfärbung. — $C_7H_8O_2N_4, HClO_4$, Blättchen, sintert über 260°, bei 270° Zers. — $C_7H_8O_2N_4, H_2SO_4$, rhombische Täfelchen, zll. in W., sintert bei 260°, bei 265° Aufschäumen und Bräunung. — $C_7H_8O_2N_4, HNO_3$, rechteckige Blättchen aus W. + A, bei 205° Schäumen und Bräunung, ll. in W. — $C_7H_8O_2N_4, HJ$, rechteckige Täfelchen aus W., sintert über 315°, gegen 350° Schäumen und Schwarzbraunfärbung. — $C_7H_8O_2N_4, HJ_3$. Braunschwarze Nadeln, swl. in W., zll. in A., ll. in Eg. bei 180 bis 210° Zers. — $C_7H_8O_2N_4, HAuCl_4$, hellgelbe, zugespitzte Blättchen, bei 286—296° Schäumen und Rotbraunfärbung. — $2C_7H_8O_2N_4, AgNO_3$ (?), Nadelbüschel, über 330° Bräunung, bei ca. 370° Schäumen u. Schwärzung. — Die Dimethyldesoxyharnsäure gibt beim Aufkochen mit J in NaOH Dimethylharnsäure, beim Erhitzen mit S Dimethylthioharnsäure, beim Kochen mit wss. $Ba(OH)_2$ *5-Methylformylamino-6-methylaminouracil*, $C_7H_{10}O_3N_4$ (II.), zugespitzte Krystalle aus W., F. 385° (Schäumen, Braunschwarzfärbung), aus Eg. Blättchen mit $2CH_3 \cdot COOH$. Zers. bei 380°; Löslichkeit in sd. W. ca. 5%. Liefert beim Abrauchen mit konz. HNO_3 Alloxan, beim Erhitzen auf 300° Dimethyldesoxyharnsäure, beim Kochen mit HCl in CH_3OH *5,6-Dimethylaminouracil*, $C_6H_{10}O_2N_4$ (III.), Blättchen, zers. sich in feuchtem Zustande an der Luft, bei 261° Schäumen und Gelbfärbung. Rhombische Blättchen mit $2CH_3 \cdot COOH$ aus Eg. + Ä., F. 380° (Schäumen, Schwarzbraunfärbung). L in 10 Tln. sd. W. (Nadeln) oder 70 Tln. A. (rhombenförmige Blättchen), ll. in k. Eg. — $C_6H_{10}O_2N_4, HCl$. Zers. sich bei 261° (Blasenbildung, Gelbfärbung), sll. in W., zll. in Eg., wl. in A. Gibt mit Ameisensäure wieder die Formylverb. — *5,6-Dimethylaminouracilcarbonsäuremethylester*, $C_8H_{12}O_4N_4$. Aus Dimethylaminouracil und Chlorameisensäuremethylester und NaOH. Rechteckige Täfelchen aus W., l. in ca. 60 Tln. sd. W., wl. in h. A. Zers. 343° (Aufschäumen, Bräunung). Die *Na*

Verb. (vierseitige Prismen) gibt beim Erhitzen auf 230° Dimethylharnsäure. — *5,6-Dimethylaminouracilcarbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4N_4$. Zugespitzte, oft gekrümmte Nadeln aus A. Zers. 325° (Schäumen, Bräunung), l. in 60 Tln. sd. A., in 10 Tln. sd. W., zll. in Eg. Liefert analog Dimethylharnsäure.

III. **Heinrich Biltz** und **Hans Bülow**, *7-Methyl-9-äthyldesoxyharnsäure. 7-Methyl-9-äthyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_2N_4S$. Aus 7-Methyluramil u. Äthylsenföl. Langgestreckte sechsseitige Tafeln aus W. oder A. Zwl. 206° (Schäumen, schwarze Gelbfärbung). Löslichkeit in W. von 60° ca. 4%, swl. in Eg. und Chlf., ll. in NH_4OH und Alkalien. Gibt beim Kochen mit HCl *7-Methyl-9 äthyl-8-thioharnsäure*, $C_8H_{10}O_2N_4S$. Nadeln aus W. Zers. 359° (Schäumen, Braunschwarzfärbung), vorher Sintern und Bräunung, l. in ca. 400 Tln. sd. W. — *7-Methyl-9-äthyldesoxyharnsäure*, $C_8H_{10}O_2N_4$. Rechteckige Blätter mit $2H_2O$ aus W. Zers. 325° (Schäumen, Bräunung), sll. in W., zwl. in A. und Eg., sonst wl., schmeckt süßlich. — $C_8H_{10}O_2N_4$, *HCl*. Rechteckige Blättchen aus HCl, sintert über 275°. Zers. 277 bis 278° (Schäumen), sll. in W. — $C_8H_{10}O_2N_4$, *HJ*. Rechteckige Tafeln aus HJ. Zers. 254° (Schäumen, Gelbfärbung). — $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ_3. Dunkelbraune Nadeln. Zers. 215° (Schäumen), swl. in W., ll. in A., sll. in Eg. und Aceton. — $C_8H_{10}O_2N_4$, $HAuCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Zers. 190° (Blasenbildung, Bräunung). — $C_8H_{10}O_2N_4$, $AgNO_3$, HNO_3 (?) Blättchen, über 270° Gelbfärbung, bei 320° Aufschäumen und Schwärzung. — Das Trijodhydrat liefert beim Aufkochen mit NaOH *7-Methyl-9-äthylharnsäure*, $C_8H_{10}O_3N_4$. Blättchen, sintert über 340°. Zers. 360° (Aufschäumen, Schwärzung).

IV. **Heinrich Biltz** und **Dorothea Heidrich**, *7-Äthyl-9-methyldesoxyharnsäure. — 7-Äthyl-9-methyl-8-thioharnsäure*, $C_8H_{10}O_2N_4S$. Aus 7-Äthyluramil und Methylsenföl. Prismen mit $1H_2O$ aus W., über 320° Gelbfärbung, 330° Sintern, 344° Schäumen und Dunkelbraunfärbung. Gelegentlich entstehen wasserfreie Prismen von gleichem Zers.-Punkt, zll. in h. Eg., zwl. in h. W. (Löslichkeit ca. 0,22%), Löslichkeit in A. ca. 0,3% gibt beim Abrauchen mit Cl-W. und Befeuchten mit NH_3 starke Rotfärbung. Die als Zwischenprod. entstehende *7-Äthyl-9-methyl-8-thiopseudoharnsäure* (rhombenförmige Blättchen, ll. in w. W., F. 212° unter Schäumen und Rötung) ist schwer zu fassen, weil sie sehr leicht in die Thioharnsäure übergeht. — *7-Äthyl-9-methyldesoxyharnsäure*, $C_8H_{10}O_2N_4$. Rechteckige Blättchen oder Prismen mit $2H_2O$ aus W. und A. Sintert über 320°, Zers. 340° (Aufschäumen, Dunkelbraunfärbung), sll. in W., ll. in h. Eg., wl. in A. (Löslichkeit 0,5%), gibt nach dem Abrauchen mit Cl-W. Murexidrk. — $C_8H_{10}O_2N_4$, *HCl*, zugespitzte Blättchen aus HCl, Zers. 263° (Aufschäumen). — $C_8H_{10}O_2N_4$, *HJ*. Rechteckige, seltener rhombenförmige Blättchen, färbt sich an der Luft gelb, Zers. 251°, sll. in W., weniger in A. — $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ_3, braune Nadeln, sintert über 198°, Zers. 215 bis 222°. — $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ_3, dunkelbraune, bläulich glänzende Nadeln, Zers. 230—235°. — $C_8H_{10}O_2N_4$, $HClO_4$, Prismen, Zers. 238°. — $C_8H_{10}O_2N_4$, HNO_3, rechteckige Prismen, Zers. ca. 194° (heftiges Schäumen, Gelbbraunfärbung). — $C_8H_{10}O_2N_4$, $HAuCl_4$, hellgelbe Nadeln, sintert über 220°, Zers. 239° (Schäumen, Gelbrotfärbung). — *7-Äthyl-9-methyl-8-thioharnsäure* bildet eine *Verb.* $C_8H_{10}O_2N_4S$, KJ_3, dunkelbraune Nadeln, Zers. ca. 242°. — *5-Äthylformylamino-6-methylaminouracil*, $C_8H_{13}O_3N_4$, 6 seitige Krystalle aus Eg. + Ä., bei 262° Aufschäumen, erstarrt wieder u. schm. dann bei 340° (Aufschäumen, Braunschwarzfärbung), sll. in W., wl. in A. (Löslichkeit ca. 1%) und Eg., die essigsaure Lsg. fluoresciert. — *5-Äthylamino-6-methylaminouracil*, $C_7H_{12}O_2N_4$. Nadeln, F. 235° (Aufschäumen, Gelbfärbung). Löslichkeit in sd. W. 2%, in A. ca. 1%. Zers. sich in feuchtem Zustande an der Luft. — $C_7H_{12}O_2N_4$, *HCl*. Prismen aus CH_3OH + HCl. Zers. 280° (Aufschäumen, Gelbbraunfärbung). — *5-Äthylamino-6-methylaminouracilcarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4N_4$. Aus vorstehender Verb. und Chlorameisensäureester. Rechteckig abgeschnittene

Prismen aus absol. A., sintert über 320°, F. 326° (Dunkelbraunfärbung), sll. in W., zll. in Eg., swl. in A. (Löslichkeit ca. 0,1%). — *7-Äthyl-9 methylharnsäure*, $C_8H_{10}O_3N_4$. Aus 7-Äthyl 9-methyldesoxyharnsäure beim Kochen mit J und NaOH. Lanzettförmige Blättchen aus W., F. 355° (Aufschäumen, Dunkelfärbung), ll. in h. Eg. Löslichkeit im sd. W. ca. 0,9%, sonst swl. — *7-Äthyl-9-methylharnsäureglykol*, $C_8H_{12}O_5N_4$. Aus vorstehender Verb. in W. mit Cl unter Eiskühlung. Prismen aus W., F. 240° (Aufschäumen, schwache Gelbfärbung), sll. in W., zll. in Eg., wl. in Bzl., sonst swl. — *7-Äthyl-9-methylharnsäureglykolmethylhalbäther*, $C_9H_{14}O_5N_4$. Analog in CH_3OH mit Cl. Nadelbüschel aus CH_3OH, F. 131° (Aufschäumen), sll. in W., A., Chlf., zll. in Bzl, swl. in Ä. — *7-Äthyl-9-methylharnsäureglykoläthylhalbäther*, $C_{10}H_{16}O_5N_4$. Blättchen oder Nädelchen aus A., F. 193° ohne Aufschäumen oder Färbung, sll. in h. W., ll. in Chlf. und Bzl., swl. in Ä.

V. **Heinrich Biltz** und **Hans Bülow**, *1,7,9-Trimethyldesoxyharnsäure. 1,7,9-Trimethyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_8H_{12}O_2N_4S$. Aus 1,7-Dimethyluramil und Methylsenföl. Anscheinend Oktaeder, Zers. 177—178° (Aufschäumen), zll. in sd. Eg. u. W., swl. in Chlf. und Ä. — *1,7,9-Trimethyl-8-thioharnsäure*, $C_8H_{10}O_2N_4S$. Blättchen oder Prismen aus W., F. 317° (Braunfärbung, vorher Sintern). Löslichkeit in sd. W. 1,4%, in sd. A. 1,7%. Entsteht auch aus 7,9-Dimethylthioharnsäure mit Dimethylsulfat. — *1,7,9-Trimethyldesoxyharnsäure*, $C_8H_{10}O_2N_4$. Rhombenförmige Blättchen mit 1 Mol. H_2O aus W., F. 348° (Braungelbfärbung, vorher Sintern). Wasserfreie Krystalle von gleichem F. aus A., sll. in sd. W., wasserfrei l. in 110 Tln., wasserhaltig in 60 Tln. sd. A., sonst wl. — *Hydrochlorid*, Nadeln, Zers. 231° (Aufschäumen). — $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ. Rechteckige Blättchen, Zers. 249° (Aufschäumen, vorher Sintern). — $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ_3, braune Blättchen. — *Nitrat*, Nadeln, sintert über 125°, dann langsames Schäumen, bei ca. 160° wieder fest. — $C_8H_{10}O_2N_4$, $HAuCl_4$. Gelbe Nädelchen, Zers. 267° (Aufschäumen, vorher Sintern). — *3-Methyl-5-methylformylamino-6-methylaminouracil*, $C_8H_{13}O_3N_4$. Rechteckige Tafeln aus A., sintert bei 267°, wird wieder fest, sintert bei ca. 330° und schm. bei ca. 345° (geringe Gelbfärbung).

VI. **Heinrich Biltz** und **Dorothea Heidrich**, *1.3 7,9-Tetramethyldesoxyharnsäure. Tetramethyl-8 thiopseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_3N_4S$ (**H. Bülow**). Aus Trimethyluramil u. Methylsenföl. Mehrseitige Prismen aus W. oder A. (Löslichkeit ca. 20%). Zers. 165° (Aufschäumen, Gelbfärbung). Geht sehr leicht in die Thioharnsäure über. — *Tetramethylthioharnsäure*, $C_9H_{12}O_2N_4S$. Entsteht besser aus 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure mit Dimethylsulfat. Nädelchen aus W., F. 255—258° ohne Zers., vorher Sintern. Löslichkeit in sd. W. ca. 0,9%, in sd A. ca. 0,7%, gibt keine Murexidrk. — *Kaffein-8-methylthioläther*, $C_9H_{12}O_2N_4S$. Aus 1,3,7 Trimethyl-8-thioharnsäure (8-Thiolkaffein) und Dimethylsulfat. Rechteckige Blättchen aus W., F. 179—180° ohne Zers., Löslichkeit in h. W. 0,4% ließ sich nicht in Tetramethyl-8-thioharnsäure umlagern. — *1 3 7,9-Tetramethyldesoxyharnsäure*, $C_9H_{12}O_3N_4$, konnte nur nach der Nitritmethode erhalten werden. Nädelchen aus A., F. 282°, bei ca. 310° Aufschäumen und Dunkelrotfärbung, sll. in W., Löslichkeit in A. ca. 2,5%, zll. in Eg., schmeckt bitter. — $C_9H_{12}O_3N_4$, HNO_3, undeutliche Krystalle, F. ca. 110 bis 115°, bei 157° Aufschäumen und Gelbfärbung, sll. in W. — $C_9H_{12}O_3N_4$, $HClO_4$. Blättchen (Sterne), sintert über 226°, Zers. bei 237°. — $C_9H_{12}O_3N_4$, HJ. Nädelchen aus A., Zers. 238° (Aufschäumen, Hellbraunfärbung), sll. in W. zll. in A. — $C_9H_{12}O_3N_4$, HJ_3, dunkelbraune, unregelmäßige Blättchen, sintert über 190°, F. 195°, bei ca. 225° Aufschäumen, sll. in A., zll. in h. W. — *1,3-Dimethyl-5-formylmethylamino-6-methylaminouracil*, $C_9H_{14}O_3N_4$, Prismen aus absol. A, Zers. 259—260°, wird dann wieder fest (B. von Tetramethyldesoxyharnsäure), sll. in W. und Eg., Löslichkeit in A. ca. 5%, wl. in Bzl., swl. in Ä. — *1,3-Dimethyl-5,6-dimethylaminouracil*, $C_8H_{14}O_2N_4$. Rechteckige Blättchen oder Nädelchen aus A., Zers. 290° (Aufschäumen, schwache Gelbfärbung), sll. in W., Löslichkeit in sd. absol. A. ca. 0,4%. Die

alkoh. Lsg. färbt sich beim Stehen dunkelrot. — $C_8H_{14}O_2N_4$, *HCl*, Prismen aus HCl, Zers. 278° (Aufschäumen, Dunkelbraunfärbung), sll. in W.

VII. **Heinrich Biltz** und **Hans Bülow**, *7,9 Diäthyldesoxyharnsäure. 7,9-Diäthyl-8-thiopseudoharnsäure*, $C_9H_{14}O_3N_4S$, aus 7-Äthyluramil und Äthylsenföl, Blättchen (Büschel), Zus. 208° (Aufschäumen, Gelbfärbung), vorher Sintern, ll. in h. W., zll. in A., swl. in Ä. und Bzl. Liefert schon beim Kochen in wss. Lsg. *7,9-Diäthyl-8-thioharnsäure*, $C_9H_{12}O_2N_4S$, Blättchen aus W., über 340° Dunkelfärbung, bei 369° Aufschäumen und Braunschwarzfärbung, Löslichkeit in A. ca. 0,3%, l. in 750 Teilen sd. W., sonst swl., gibt keine Murexidrk. Liefert nach der Jodmethode *7,9-Diäthyldesoxyharnsäure*, $C_9H_{12}O_2N_4$ rechteckige Blättchen mit $2\,H_2O$ aus W., Zers. 305—307° (geringes Aufschäumen, schwarze Bräunung), vorher Sintern, Löslichkeit in W. ca. 100, in A. ca. 2,5%, wl. in Bzl. und Ä. — $C_9H_{12}O_2N_4$, *HJ*, rechteckige Blättchen, F. 262° (Zers.) — $C_9H_{12}O_2N_4$, HJ_3, braune Nadeln, F. 225° (Aufschäumen), vorher Sintern. — $C_9H_{12}O_2N_4$, $HAuCl_4$, Nadeln, über 155° Sintern, bei 180—190° Aufschäumen. — *5-Äthylformylamino-6-äthylaminouracil*, $C_9H_{14}O_3N_4$, Nadeln aus Eg. + Ä., Zers. 228° (Aufschäumen), wird dann wieder fest und zers. sich bei 300° weiter unter Aufschäumen, ll. in Eg., Löslichkeit in sd. W. ca. 5%, wl. in A. und Bzl.

VIII. **Heinrich Biltz** und **Hans Bülow**, *9-Methyl-8-jod-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin.* Wenn man *9-Methyl-8-thioharnsäure* mit $NHCO_3$, KJ und J entschwefelt, entsteht ein Polyjodid des *9-Methyl-8-jod-$\Delta^{7,8}$-isoxanthins*, aus dem letzteres selbst mit SO_2 erhalten wird. Es liefert mit $SnCl_2$ und HCl das schon bekannte *9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin.* — *9-Methyl-8-jod-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin*, $C_6H_5O_2N_4J$, undeutliche Krystalle aus W., über 230° Färbung, über 280° Abspaltung von J, bei ca. 300° Aufschäumen und Schwarzfärbung. — $C_6H_5O_2N_4J_2$, braune unregelmäßige Blättchen, über 250° J-Abgabe, über 260° Sintern, bei ca. 265° Aufschäumen. — Mit Säuren bildet die Verb. keine Salze, wohl aber mit Basen: $C_6H_4O_2N_4J$, NH_4, $2\,H_2O$, Prismen, verliert bei 100° das W., bei 140° NH_3. — *9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin*, $C_6H_6O_2N_4$, Krystalle aus W., Zers. 383° (Aufschäumen, Bräunung), l. in ca. 280 Teilen sd. W. — $(C_6H_6O_2N_4)_2H_2SnCl_4$, rhombenförmige Blättchen, sintert bei 245°, bei 265° Gelbfärbung und Aufschäumen. — $C_6H_6O_2N_4$, *HCl*, rhombenförmige Blättchen, über 310° Bräunung, Zers. 345° (Aufschäumen), — *9-Methyl-8 methylthiolisoxanthin*, $C_7H_8O_2N_4S$. Aus 9-Methyl-8-thioharnsäure mit KOH und Dimethylsulfat. Nädelchen oder vierseitige Blättchen aus W., über 325° Bräunung, bei 335° Aufschäumen und Braunschwarzfärbung, Löslichkeit in sd. W. 0,09%, Alkali- und NH_4-Salze wl. in k. W. (LIEBIGS Ann. **426**. 237—312. 16/2. 1922. [6/10. 1920] Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Biochemie.

Philipp Ellinger, *Zur Pharmakologie der Zellatmung.* Aus den an Erythrocyten, Erythrocytentrümmern und Blutkohle ausgeführten Oxydationsverss., die mittels der BARCROFTschen Methode verfolgt wurden, ergab sich, daß in den endokrinen Drüsen Ovarien, Testes, Schilddrüse, Leber usw. Stoffe vorhanden sind, welche den O_2-Verbrauch anregen, daß die Anregung jedoch nicht auf die Anwesenheit von spezifischen Hormonen zurückzuführen ist, sondern auf die Zufuhr von Verbrennungsmaterial, wahrscheinlich Aminosäuren, die auch in den Gewebsextrakten enthalten sind. Der Harnstoff wirkt auf die Oxydationsgeschwindigkeit in Gänseerythrocyten steigernd durch Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche, ohne selbst verbrannt zu werden. *Chinin* setzt die Atmung herab, *Na-Salicylat* ist ohne Einfluß. Ob das Pnein von BATTELLI und STERN (Biochem. Ztschr. **21**. 487: C. **1909** II. 2023) oder der Atmungskörper von MEYERHOF (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **170**. 367; C. **1918** II. 839) als Brennmaterial oder durch Oberflächenvergrößerung wirkt oder ob eine unbekannte Tatsache eine Rolle spielt, bleibt un-

entschieden, doch wird erwiesen, daß ein Teil der oxydationsbeschleunigenden Wrkg. auf das mit den Extrakten zugeführte verbrennbare Material zurückzuführen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **119**. 11—38. 14/3. 1922. [14/11. 1921.] Heidelberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Dognon, *Über den osmotischen Druck mariner Algen.* An der schon früher (C. r. soc. de biologie **85**. 112; C. **1921**. III. 1128) untersuchten Saccorhiza fand Vf. im Februar für den Gefrierpunkt Werte zwischen — 2,03 und 2,17, für den osmotischen Druck Werte von 25,8 bis 28,0. Im August war der Gefrierpunkt — 2,4, der osmotische Druck 30,7. Die Senkung im osmotischen Druck hängt wahrscheinlich mit der winterlichen Abnahme an Mannit zusammen. Die Alge neigt zur Isotonie; im Cl-Gehalt nähert sie sich dem Meerw. Entgegen LAPICQUE (C. r. soc. de biologie **85**. 207; C. **1921**. III. 1128) hält Vf. an seiner Auffassung bzgl. des osmotischen Druckes fest. Das Gleichgewicht zwischen dem osmotischen Druck der Salze und der Zucker wird begrenzt durch ein Maximum an Salzkonz., das sich um die Salzkonz. des Meerw. bewegt. Erreicht der Gehalt an organischen Kristalloiden einen niedrigen Wert, so wird die Alge isotonisch. (C. r. soc. de biologie **86**. 608—09. 18/3. [10/3.*] Straßburg.) LEWIN.

Grace Mc Guire und **K. George Falk**, *Über Bananengel.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. **3**. 595; C. **1921**. III. 487.) Das Extrakt der Pulpa der reifen Früchte hatte $p_H = 5,0$. Extrakte, die alkalischer waren als $p_H = 7,0$, gaben ein Gel mit sehr geringen Mengen Ca, Sr und Ba-Salzen, und zwar abnehmend in der hier gegebenen Reihenfolge. In Lsgg., die saurer waren als $p_H = 6,0$, gaben diese Salze kein Gel. Mg-, Si- und Na-Salze führten weder in saurer noch in alkal. Lsg. zur Gelbildung. Nach Incubation des Bananenextrakts mit Pankreatin trat bei $p_H = 5,0$ Gelbildung ein. Durch Kochen wurde das Vermögen der Gelbildung zerstört. (Journ. Gen. Physiol. **4**. 437—45. 20/3. [12/1.] New York, ROOSEVELT Hosp.) LEWIN.

J. M. Nelson und **David I. Hitchcock**, *Die Wirksamkeit adsorbierter Invertase.* Als Adsorbens diente *Tierkohle* und $Al(OH)_3$. Bei allen Verss. betrug $p_H = 4,4—4,5$. Bei großer Wirksamkeit der verwendeten Invertase wurde die Hydrolyse durch das Adsorbens beträchtlich verlangsamt. Diese Verzögerung konnte stark eingeschränkt werden, wenn durch gute Rührung für eine gleichmäßige Durchmischung der Suspension gesorgt wurde. — In einigen Fällen jedoch wurde keine bemerkenswerte Verlangsamung der Hydrolyse beim Zusatz von $Al(OH)_3$ beobachtet, obwohl das Adsorbens nicht gleichmäßig in der Fl. verteilt war, sondern am Boden lag. Vff. erklären diese Beobachtung dadurch, daß in diesem Falle die Hydrolysengeschwindigkeit kleiner ist als die Diffusionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers u. Invertzuckers. (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1956—61. Aug. [8/6] 1921. New York, Columbia Univ.) OHLE.

A. Sartory und **P. Bailly**, *Einfluß seltener Erden auf die Mycelstruktur von Aspergillus fumigatus Fr. und auf die Bildung des Conidienapparates.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1257; C. **1921**. III. 1328.) Th- n. La-sulfat, der RAULINschen Nährfl. zugesetzt, zeigten ganz verschiedenen Einfluß auf das Wachstum von Aspergillus. Th. benachteiligt es und führt zur Ausbildung von Dauerformen im Mycel. Der Conidienapp. ist mangelhaft entwickelt. La wirkt nicht so ungünstig. (C. r. soc. de biologie **86**. 601—04. 18/3. [10/3.*] Straßburg.) LEWIN.

E. Bachrach und **H. Cardot**, *Wirkung von Säuren auf den Gang der Milchsäuregärung.* Bei initialer Säuerung mit Milchsäure hat nur während der ersten Stdn. der Gärung die Acidität des Substrats einen Einfluß auf die Vermehrung der Gärungsmikroben. Bei initialer Säuerung mit HCl, HNO_3, H_2SO_4 und CH_3COOH

war die Art der Säure für die Quantität der fermentativen Säurebildung gleichgiltig. Nur H_3PO_4 wirkt ungünstig auf die Gärung. (C. r. soc. de biologie **86**. 583—86. 18/3.* Paris, Lab. de Physiol. de la Faculté de Med.) LEWIN.

3. Tierchemie.

Yoshizumi Hijikata, *Kommen Aminosäuren in Kuhmilch vor?* Es konnten Lysin, Arginin und Histidin nachgewiesen werden. Wahrscheinlich sind auch Monoaminosäuren vorhanden. In der Purinbasenfraktion fand Vf. noch Guanin und Adenin, in der Lysinfraktion Cholin. (Journ. Biol. Chem. **51**. 165—70. März 1922. [3/1. 1921.] Kyoto, Imperial Univ.) LEWIN.

Yoshizumi Hijikata, *Über die Abbauprodukte der Linse.* Hydrolyse der Linse des Rindes ergab 4,7% Alanin, 1,0% Valin, 6,8% Leucin, 1,4% Asparaginsäure, 15,5% Glutaminsäure, 1,6% Lysin, 3,3% Arginin, 1,9% Phenylalanin, 4,5% Tyrosin, 2,2% Prolin, 1,6% Histidin, Spuren von Tryptophan. Die Werte für Purinbasen waren sehr gering. (Journ. Biol. Chem. **51**. 155—64. März 1922. [31/1. 1921.] Kyoto, Imperial Univ.) LEWIN.

K. Felix, *Über das Histopepton.* Histopepton, aus Kalbsthymushiston durch Verdauung mit Pepsin-HCl dargestellt, zeigte nahezu die gleiche Zus. und N-Verteilung wie ein früher von KOSSEL und PRINGLE (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 301; C. **1907**. I. 123) dargestelltes Präparat. NH_3-N war nicht vorhanden, der Histidin-N betrug 3,6%, der Arginin-N 28,4%, der Lysin-N 13,2%, der Monoaminosäure-N 27,0%; der Gesamt-N des Lysinphosphorwolframats war etwas größer (15,9%) als der formoltitrierbare oder mit Pikrinsäure fällbare N dieser Fraktion. Wahrscheinlich geht in den Phosphorwolframsäurend. neben Lysin noch eine andere, mit Pikrinsäure nicht fällbare N-haltige Substanz, die keinen oder wenig Amino-N enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. **119**. 66—71. 14/3. 1922. [9/12. 1921.]. Heidelberg, Inst. f. Eiweißforsch. der Univ.) GUGGENHEIM.

Erwin E. Nelson und **Charles W. Greene**, *Die chemische Zusammensetzung der Ovarien des Süßwasserhornfisches, Lepidosteus.* Untersucht wurde hauptsächlich Lepidosteus platystomus, einmal auch Lepidosteus osseus, bestimmt der Gehalt an W., Asche, Proteinen, Lipoiden, Extraktstoffen, Gesamt-N und Rest-N. Die Reife der Eier ließ sich nicht feststellen, ihr Durchmesser betrug durchschnittlich 2 mm, der Gehalt an W. scheint sich während der Entw. zu vermindern, der der Lipoide zu vermehren, die andern Bestandteile bleiben konstant. (Journ. Biol. Chem. **49**. 47—56. November [10/9.] 1921. Columbia, Univ. of Missouri. Fairport, U. S. Bureau of Fisheries.) SCHMIDT.

Charles W. Greene und **Erwin E. Nelson**, *Die chemische Zusammensetzung der Skelettmuskulatur des Süßwasserhornfisches, Lepidosteus.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **49**. 47; vorst. Ref.) Untersucht wurden wieder Lepidosteus platystomus und Lepidosteus osseus und im Fischfleisch der Gehalt an W., Lipoiden, Proteinen, organischen Extraktivstoffen, Asche, Gesamt-N und Rest-N bestimmt. Es enthält durchschnittlich 7% Fett und 14,37% Proteine und erweist sich daher als ein Nahrungsmittel mit gutem calorischem Wert. (Journ. Biol. Chem. **49**. 57—62. November [10/9.] 1921. Columbia, Univ. of Missouri. Fairport, U. S. Bureau of Fisheries.) SCHMIDT.

4. Tierphysiologie.

J. Giaja, *Über den Abbau von Amygdalin im Hinblick auf die gepaarten Fermentreaktionen.* Durch die vorliegenden Unterss. wird bestätigt, was vom fermentativen Abbau des Amygdalins bekannt war, daß es sich nämlich dabei um einen komplexen Vorgang handelt. Mandelemulsin wie das Emulsin von Helix pomatia machen aus dem Glucosid den reduzierenden Zucker und HCN nicht in dem Verhältnis

frei, in dem sie im Amygdalinmolekül enthalten sind. Beide Abbauprodd. zeigen eine gewisse Unabhängigkeit voneinander, und beeinflußt wird ihr Freiwerden durch die Konz. an Amygdalin, an Ferment, an Glucose, HCN, Benzaldehyd, durch ultraviolette Strahlen. Es muß sich bei dem fermentativen Abbau um zwei hintereinander ablaufende Prozesse handeln. Im besonderen Falle der Amygdalinspaltung lassen sich der primäre und der sekundäre Fermentvorgang getrennt verfolgen. Der primäre Prozeß verläuft nach: $C_{20}H_{27}O_{11}N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{17}O_6N$; der sekundäre nach: $C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + CNH + C_6H_5COH$; d. h. Amygdalin wird zunächst in Glucose und Amygdonitrilglucosid gespalten, dann zerfällt letzteres in Glucose, HCN und Benzaldehyd. Maß der primären Rk. ist die Glucose, Maß der zweiten HCN oder Benzaldehyd. Was den Einfluß der Amygdalinkonz. betrifft, so findet man bei Anwendung des Helixemulsins bei der niedrigen Amygdalinkonz. eine Beschleunigung des reduzierenden Vermögens. Das gleiche Verhältnis läßt sich bei Mandelemulsin für die B. von HCN feststellen. Die gleiche Menge eines Ferments steigt in der Aktivität, wenn die Menge des anzugreifenden Körpers abnimmt. Bei den einfachen Fermentrkk. steigt die Aktivität mit Zunahme der Konz. Die sekundären Fermentrkk. zeigen das paradoxe Verh. einer größeren Aktivität bei sinkender Konz. an abzubauender Substanz. Dagegen verläuft die primäre Rk. durchaus im Sinne der einfachen Fermentrk. Es handelt sich nach Vf. beim besonderen Charakter der sekundären Rkk. nicht um eine besondere Wrkg. der Fermente, sondern um einen Einfluß der Spaltprodd. auf die Rk. Glucose nämlich verzögert die fermentative Abspaltung der Glucose, bleibt aber auf die Abspaltung von HCN und Benzaldehyd ohne Einfluß. Das ist bei dem Ablauf:

$$C_{20}H_{27}O_{11}N + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + CNH + C_6H_5COH$$

der Fall. Bei der sekundären Rk. wird Glucose aus einem Disaccharid abgespalten: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$. Die Glucose hemmt hier die Rk. HCN wirkt nur schwach retardierend auf den Fermentvorgang, verzögert aber die Abspaltung von HCN und reduzierendem Zucker beim Emulsin von Helix wie beim Mandelemulsin. Auch für HCN, wie für Benzaldehyd, gilt die allgemeine Regel, daß beide Substanzen diejenigen Fermentrkk. hemmen, die zu ihrer B. führen. Benzaldehyd allerdings wirkt auch noch direkt zerstörend auf die Emulsinfermente. Helixemulsin wird durch ultraviolette Strahlen geschädigt, und ferner wirken die Strahlen besonders nachteilig auf das zuckerabspaltende Ferment. Unterbricht man durch Erhitzen den Amygdalinabbau durch Helixemulsin, so ist Mandelemulsin nicht imstande, die Fermentrk. ganz zu Ende zu führen. Umgekehrt aber kann Helixemulsin voll für das inaktivierte Mandelemulsin eintreten. (Journ. de Chim. physique **19**. 77—99. 15/7. 1921. [10/5. 1920.] Belgrad, Lab. physiol. de l'Univ.) LEWIN.

Albert Daloq, *Über die physiologischen Veränderungen im Ei von Asterias glacialis während der Reifung und nach der Befruchtung. Wirkung einiger hypertonischer Salzlösungen und starker Basen.* Hypertonische Wrkgg. von NaCl und KCl begünstigen die B. einer Befruchtungsmembran und hemmen die Plasmolyse. Im entgegengesetzten Sinne wirkt $MgCl_2$. Das reifende Ei ist gegenüber alkal. Lsgg. sehr empfindlich. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **7**. 720 bis 740. 3/12. 1921. Brüssel.) LEWIN.

Emil Abderhalden, *Ergänzung zu der Mitteilung von W. R. Heß über „Die Rolle der Vitamine im Zellchemismus."* Prioritätsansprüche gegenüber der zitierten Arbeit von HESS (Ztschr. f. physiol. Ch. **117**. 284; C. **1922**. I. 475) und Polemisches. (Ztschr. f. physiol. Ch. **119**. 117—20. 14/3. 1922. [31/12. 1921.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Schluß der Redaktion: den 5. Juni 1922.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GLIWICE