

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 6.  
(Wiss. Teil.)

9. August.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernest Solvay †. 16. April 1838 bis 26. Mai 1922. Nachruf auf den Schöpfer der Ammoniaksodaindustrie. (Chem.-Ztg. 46. 533—34. 15/6.) JUNG.

Stavenhagen, Professor Dr. Max von Unruh. Nachruf auf den um die Entw. der Sauerstoff und Stickstoffindustrie sehr verdienten Forscher. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 14. 37—38. April.) SPLITTGERBER.

A. S. Eve, *Ionisationspotential und die Größe der Atome*. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. III. 37—40. Mai [6/6.] 1921. MCGILL Univ. — C. 1922. I. 1157.) BÖTTGER.

H. Teudt, *Über Atommodelle mit langgestreckten Kernen*. Gegenüber der früher als wahrscheinlich angenommenen Ringform der Atomkerne sucht Vf. die stabilere Stabform als die richtigere hinstellen, da bei Annahme einer solchen Erklärung die Forderungen von BORN hinsichtlich der würfelförmigen Symmetrie der Ionen, ferner die Folgerungen aus dem periodischen System der Elemente, aus der ersten MOSELEYSchen Formel und der Quantenlehre erfüllt sind. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 14. 38—41. April. Charlottenburg.) SPLITTGERBER.

H. Teudt, *Ableitung der Röntgenspektren und chemischen Valenzen aus Atommodellen mit langgestreckten Kernen*. Mit Hilfe der neuen Atommodelle (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 14. 38; vorst. Ref.) lassen sich noch ableiten: 1. Sämtliche bekannten Röntgenlinien. — 2. Das Steigen und Fallen der Hauptvalenzen von 1—4 und von 4—0 in den geradzahigen Reihen des periodischen Systems. — 3. Das verschiedene Verh. der geradzahigen und ungeradzahigen Reihen in diesem System. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 14. 53—55. Mai. Charlottenburg.) SPL.

A. C. Crehore, *Über Atome und Moleküle*. II. (Vgl. Philos. Magazine [6.] 42. 569; C. 1922. I. 162.) Vf. gibt Atommodelle der leichteren Elemente auf Grund der früher von ihm entwickelten Vorstellungen. Bei Aufstellung der Atommodelle wird die folgende Regel beachtet. Die Kernladungszahl ist gleich der Gesamtzahl der Bindungselektronen im Atom, vorausgesetzt, daß man für H 1 und für He 2 setzt, und daß in den komplizierteren Atomen 1 gezählt wird, wenn ein einzelnes Dublett, d. h. entweder ein H-Atom oder eine  $\alpha$ -Partikel genau das Atomzentrum einnimmt, und daß 2 gezählt wird, wenn im Zentrum ein neutrales He-Atom liegt. Vf. versucht die Tatsache, daß die Atomdimensionen wie die Moleküldimensionen in der Größenordnung  $10^{-8}$  cm liegen, auf die elektrostatischen Kräfte zwischen den als scheibenförmig angenommenen Elektronen zurückzuführen. Seine Atomtheorie ist eine statische im Gegensatz zu der dynamischen von BOHR. Die Abstoßungskräfte kommen bei ihm nicht durch Zentrifugalwirkungen, sondern durch elektrostatische Restkräfte zwischen im ganzen neutralen Atomen zustande. Mathematisch wird die Wrkg. eines scheibenförmigen Elektrons auf ein anderes der gleichen Art in der Weise behandelt, daß aus der Scheibe eine Kugel herausgeschnitten wird, die wie ein Punkt wirkt, und daß der als Ring zu behandelnde Restkörper für sich betrachtet wird. Vf. zeigt, daß er bei geeigneten H-Modellen eine Anziehung zwischen zwei H-Atomen erhält, während zwischen He-Atomen oder auch einem He- und H-Atom eine Anziehung nicht besteht, sondern statt dessen eine Abstoßung auftritt. Dieses verschiedene Verh. hängt damit zusammen,

daß in den Reihenentwicklungen, die die Kräfte als Funktionen der Entfernungen der Atome darstellen, in den verschiedenen Fällen die ersten nicht verschwindenden Potenzen der Entfernung sehr verschiedene Exponenten besitzen. (Philos. Magazine [6.] 43. 886–914. Mai.) BYK.

Oscar Olsson Collenberg, *Über die Bestimmung der Wertigkeitsstufe niedriger Verbindungen mit ammoniakalischer Silberlösung.* Vf. hat das Verf. von PHILIPP und SCHWEBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2234) auf Anwendbarkeit zur Best. der Wertigkeit untersucht. Nach den Verss. mit  $(NH_4)_2MoOCl_6$ , gibt das Verf. in dem Falle, wo die Umsetzung bei Erwärmen auf dem Wasserbad vollständig wird, die besten Resultate, wenn man mit konz.  $NH_4OH$  und einem nicht allzugroßen Überschuß an  $AgNO_3$  in einem ziemlich kleinen Volumen arbeitet (vgl. BELLUCCI und CORELLI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 86. 88; C. 1914. I. 1548). Erhalten werden zu niedrige Ag-Werte, aber die Fehler sind ohne Belang, wenn es auf Ermittlung der Sättigungstufe ankommt. Zu genauen Bestst., z. B. Prüfung auf Reinheit, eignet sich das Verf. nicht. — Die Vorverss. mit der Erhitzung unter Druck zeigten, daß bei einer ammoniakalischen Silberlsg. mit und ohne KCN metallisches Ag ausgefällt wird, verursacht durch organische Verunreinigungen des  $NH_4OH$ . Aus den Verss. mit  $(NH_4)_2MoOCl_6$ ,  $K_2Mo(CN)_8 \cdot 2aq$  und den entsprechenden Verb. von *Wo* ergab sich folgendes: Das Verf. gibt immer zu niedrige Silberwerte; die Fehler werden größer, je höher die Temp. und je länger die Versuchsdauer. Die Resultate scheinen unabhängig zu sein von der Konz. an  $NH_3$ . Das Silbersalz muß in großem Überschuß vorhanden sein, sonst bekommt man zu niedrige Werte. Bei den Verss. mit  $(NH_4)_2MoOCl_6$  wurden die Ergebnisse nur wenig von der Natur der negativen Ionen beeinflußt; jedoch scheinen  $SO_4^{2-}$  und  $Cl^-$  bessere Werte zu geben als  $NO_3^-$ . Bei den komplexen *Mo-* und *Wo-Cyaniden* wurden dieselben Verhältnisse gefunden; die Resultate sind empfindlicher gegen Veränderungen der Versuchsbedingungen. Hier tritt eine bedeutende Einw. des verwendeten Ag Salzes zutage. Die besten Resultate bekommt man mit  $AgCl$ , ein wenig niedriger sind die mit  $Ag_2SO_4$ , viel zu niedrig die mit  $AgNO_3$ . — Die Schwankungen der Ag-Werte beim Erhitzen unter Druck haben ihren Grund darin, daß das frisch gefällte, fein verteilte Ag vom Reaktionsgemisch teilweise wieder aufgelöst wird. — Die zu hohen Werte von ROSENHEIM und DEHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1172; C. 1915. II. 394) sind dadurch zu erklären, daß bei dem mit metallischem *Mo* oder *W* schon bei Zimmertemp. grobkörnig ausgefallten Ag nur eine geringe Auflösung zu erwarten ist und diese Menge durch die von Verunreinigungen im  $NH_4OH$  bewirkte Mehrabscheidung ausgeglichen wird. Bei den verhältnismäßig großen Ndd. sind außerdem Einschlüsse w. Ag-Verb. schwer zu vermeiden. — Für die Best. der Wertigkeit mit ammoniakalischer Ag Lsg. im Falle, wo die Umsetzung erst beim Erhitzen unter Druck stattfindet, ergibt sich aus der Unters. folgendes Verf. Die Substanz wird mit einem großen Überschuß an Ag-Salz in konz.  $NH_4OH$  kurze Zeit auf eine hinreichende, jedoch möglichst niedrige Temp. erhitzt. Am besten verwendet man  $AgCl$  oder  $Ag_2SO_4$ . Bei Cyaniden ist  $AgNO_3$  jedenfalls zu verwerfen. Man kann so die Valenzstufe des *W* und *Mo* in ihren Octocyaniden mit einiger Annäherung bestimmen. Bei jeder genauen Best. muß das  $NH_4OH$  auf reduzierende Substanzen geprüft werden und die durch einen Blindversuch ermittelte Mehrabscheidung von Ag in Abzug gebracht werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 281–97. 16/5. [15/2.] Drontheim, Techn. Hochsch.) JUNG.

Oscar Olsson Collenberg, *Über die Wertigkeit des Wolframs und Molybdäns in ihren komplexen Octocyaniden.* Die früheren Bestst. der Wertigkeit des *Mo* und *W* in den Octocyaniden vom Typus  $M_4R(CN)_8$  haben zu irrigen Schlüssen über die Valenzstufe des Zentralatoms geführt. Die Bestst. mit ammoniakalischer Lsg. von  $AgCl$  oder  $Ag_2SO_4$  (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 281; vorst. Ref.) geben

den Beweis, daß W u. Mo vierwertig sind. — Bei der Behandlung von  $K_4Mo(CN)_8$  nach dem Verf. von FRIEDHEIM und M. K. HOFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 791; C. 1902. I. 742) mit Ferrisalz findet in der Kälte keine merkliche Zerstörung des Komplexes statt. Beim Kochen tritt weitgehende Zers. ein. Um die B. von Eisencyaniden zu vermeiden, wurde etwas  $HgSO_4$  zugegeben; der Nd. von  $Hg_2Mo(CN)_8$  löst sich bei Ggw. von Ferrisalzen beim Erwärmen. Beim Titrieren wird zu viel Permanganat verbraucht; der Endpunkt ist wegen der braunen Farbe nicht zu erkennen. Wenn man aber die übertitrierte Lsg. mit einem Überschuß von Ferrisalz versetzt, bis sie wieder farblos ist, und dann sofort mit Permanganat zurücktitriert, ist der Endpunkt scharf zu erkennen. In der titrierten Lsg. liegt Molybdänsäure vor. Auch diese Best. ergab, daß Mo in den Cyaniden  $M_4Mo(CN)_8$  4wertig ist. Auf die Best. des Wolframcyanids wurde verzichtet, da sich die Rk. mit Ferrisulfat nur sehr langsam und unter dauerndem Kochen vollzieht. — Auch das durch Potentialmessungen an einer  $W(CN)_8^{4-}/W(CN)_6^{3-}$ -Elektrode untersuchte *elektrochemische Verhalten* scheint dafür zu sprechen, daß die Wolframcyanide,  $K_4W(CN)_8$  und  $K_2W(CN)_8$  als Derivate bestimmter Wertigkeitsstufen wie die Ferri- und Ferricyanide aufgefaßt werden müssen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 298—312. 16/5. [15/2.] Drontheim, Techn. Hochsch.) JUNG.

A. Landé, *Über die Größe der Atome.* (Vgl. BORN und LANDÉ, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1918. 1048; C. 1919. I. 341.) Zur Berechnung von Kristalldimensionen aus Vorstellungen über den Aufbau der Atome muß man Elektronenanordnungen von höherer räumlicher Symmetrie als die früher diskutierten ebenen Elektronenringe annehmen. Bei der Berechnung wird der allgemeine Satz über das periodische System der Elemente benutzt, wonach Atomnummer = Kernladungszahl = Elektronenzahl im neutralen Atom, zweitens das aus Kompressibilitätsmessungen erhaltene Resultat, daß die Kohäsionskräfte in den Kristallen ein Potential besitzen, in dem die neunte Potenz der reziproken Gitterkonstanten vorwiegt, drittens daß dieses Potential allein durch die COULÖMBschen Kräfte zwischen allen positiven und negativen Einzelladungen zustande kommt. Irgendwelche hypothetischen Molekularkräfte bleiben ausgeschlossen. Aus den genannten drei Voraussetzungen folgt die Würfelsymmetrie der äußeren Ladungsschalen. Durch Rückschluß aus den empirischen Kristallgitterdimensionen wird die Größe dieser Ionenwürfel abgeschätzt. Als Resultat ergeben sich etwa dreimal so große Radien, wie man sie von den zweiquantigen Ringatomen her gewöhnt ist. Will man daran festhalten, daß die kubischen Kristallgitter der Alkali-Halogenosalze mit Hilfe elektrostatischer Kräfte aus Ionen aufgebaut sind, deren Gestalt bereits die Würfelsymmetrie des zu bildenden Gitters besitzt, so ist der Folgerung nicht auszuweichen, daß diese Würfelionen sich in Kristallen fast ohne Lücken aneinanderlegen. Vf. vermutet, daß die äußere Elektronenschale aus 8 und nicht, was von vornherein auch denkbar wäre, aus 4 Elektronen besteht. Zwei Einwände gegen die von ihm angegebenen Größen der Würfelsphären, die man aus der Betrachtung der Alkali-Serienspektren und aus der Schärfe der Interferenzlinien im Laueeffekt herleiten könnte, werden widerlegt. Wollte man aus irgendwelchen Gründen doch einer kleineren Ausdehnung der Elektronensphären den Vorzug geben, so würde man die Existenz besonderer, nicht elektrischer Molekularkräfte annehmen müssen. (Ztschr. f. Physik 1. 191—97. 27/1. 1920.) BYK.

Stuart Mo Lean, *Die Wärmeentwicklung bei der Adsorption von Gasen durch Holzkohle oder carbonisierte Lignite.* Untersucht wurden Luft,  $O_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$ ; als Adsorbenten dienten Cocosnußkohle, käufliche Holzkohle, Lignite verschiedener Herkunft, die bei verschiedenen Temp. carbonisiert wurden, sowie aktivierte Holzkohle, d. h. Kohle, die durch Einw. von  $1000^\circ$  warmem hochgepannten Wasserdampf auf das Rohmaterial gewonnen war. Von den 4 untersuchten Gasen ent-

wickelt  $O_2$  für jedes ccm adsorbiertes Gas die größte Wärmemenge. Dies rührt von der chemischen Einw. her, die zwischen ihm und dem Adsorbens stattfindet, und bei der sowohl  $CO$  als  $CO_2$  entstehen. Die größte Wärmemenge per Gramm Adsorbens wird bei Anwendung von  $CO_2$  entwickelt. Da sein Kp. höher liegt als derjenige der anderen Gase, so wird es in größerer Menge adsorbiert. Die Wärme-entw. bei Anwendung von Luft ist viel kleiner als bei Anwendung von  $O_2$ . Auch hier entstehen  $CO$  und  $CO_2$ , jedoch in kleinerer Menge. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von HOMFRAY, die nur eine Spur  $O_2$  und gar kein  $CO$  fand, wenn  $O_2$  durch Cocusnußkohle adsorbiert wurde. Die Unstimmigkeit rührt wahrscheinlich daher, daß bei diesen Verss. nur die letzten Anteile des adsorbierten Gases und nicht die gesamte Gasmenge ausgepumpt wurden. Bei der Adsorption des  $O_2$  wird die adsorbierte Gasmenge in dem Maße, wie der Vers. fortschreitet, kleiner und schließlich konstant. Dasselbe gilt auch für die pro Gramm des Adsorbens entwickelte Wärmemenge. In den Verss. mit  $CO_2$  wurde die latente Verdampfungswärme des adsorbierten Gases bei der gesamten entwickelten Wärme nicht berücksichtigt, da sich zeigte, daß ein anderer Vorgang als die Kondensation stattfindet. Die größeren Kohlesorten bilden bei der Adsorption von  $O_2$  in reichlicherer Menge  $CO_2$  als die anderen, ebenso adsorbieren sie mehr Sauerstoff. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. III. 73–84. Mai 1921) BÖTTGER.

**Frank M. Lidstone**, *Bemerkungen über die Messung der absoluten Viscosität*. Vf. hat sich nachträglich überzeugt, daß die von ihm (Philos. Magazine [6] 43. 354; C. 1922. II. 914) gegebene Korrektion nicht neu, sondern bereits von einer ganzen Reihe von Autoren angegeben worden ist. (Philos. Magazine [6] 43. 1024. [31/1.] DERBY.) BYK.

**John Satterly**, *Über die Messung der absoluten Viscosität*. (Vgl. LIDSTONE, Philos. Magazine [6.] 43 1024, vorst. Ref.) Vf. gibt eine Einschränkung für die Gültigkeit der von LIDSTONE abgeleiteten Formel der Viscosität von FLI. an. (Philos. Magazine [6] 43. 1024. Mai [7/4.] Toronto, Univ.) BYK.

**F. Haber**, *Über amorphe Niederschläge und kristallisierte Sole*. Als Unterscheidungsmerkmal zwischen dem amorphen und dem kristallisierten Zustand gilt heute die Fähigkeit, Röntgeninterferenzen zu geben. Kristallisierte oder amorphe feste MM. entstehen durch Überschreitungsvorgänge, z. B. bei der Fällung eines Nd. aus einer Lsg. durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenze. Nimmt man mit ZIGMONDY und mit V. SMOLUCHOWSKI (Physikal. Ztschr. 17. 557; C. 1917. I. 553) an, daß die B. von Molekülhaufen derart erfolgt, daß Teilchen aneinander haften, sobald sie durch die Wärmebewegung einander bis auf einen gewissen Abstand genähert sind, so wird für das weitere Schicksal des Haufenwerks außer der „Häufungsgeschwindigkeit“ die Geschwindigkeit, mit der der Haufen in eine gittermäßige Anordnung übergeht („Ordnungsgeschwindigkeit“), maßgeblich sein. Die Rolle der einzelnen Faktoren wird deutlich, wenn man den analogen Vorgang der spontanen Kristallisation unterkühlter Schmelzen betrachtet, bei der nur die Ordnungsgeschwindigkeit ins Spiel kommt. Die ersten Kristallisationskeime stellen einen erheblich loseren Verband als die Massenkristalle dar und sind daher erst bei einer Temp.  $T_1$  unter dem F. der Massenkristalle beständig, deren Abstand  $\Delta T_1$  von der Schmelztemp.  $T$  nach thermodynamischen Überlegungen von der spezifischen Grenzflächenenergie  $S$ , der Schmelzwärme  $q$ , der D. der festen Phase  $d$  und dem Radius  $r$  der Teilchen in folgender Weise abhängt: 
$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2S}{rqd}.$$

Bei der B. von Ndd. und Solen tritt an Stelle des Intervalles  $\Delta T_1$  ein Konzentrationsgebiet, das die Löslichkeit  $L_M$  der Massenkristalle bei gegebener Temp. von der Löslichkeit  $l$  der kleinsten geordneten Aggregate trennt und durch die

spezifische Grenzflächenenergie der Teilchen  $S'$  gegen die Lsg., die D. der Teilchen  $d$ , den Radius  $r$  und das Mol.-Gew.  $M$  bestimmt ist:  $\frac{2 S' M}{r d} = R T \ln \frac{l}{L_M}$ .

Bei II. Substanzen kommt nun die Substanzmasse, die nötig ist, um die freie Oberflächenenergie durch Wachstum bis auf einen winzigen Bruchteil verschwinden zu lassen, gegenüber dem Unterschied von  $L_M$  und  $l$  nicht in Betracht, so daß die ersten Keime in einer stark übersättigten Fl. schwimmen und außerordentlich rasch wachsen müssen. Setzt man die Löslichkeit dagegen klein, so wird die treibende Konzentrationsdifferenz winzig. Beschränkt man die Überlegung auf swl. Stoffe, so sind bei großer Häufungsgeschwindigkeit, d. h. starker Überschreitung der Löslichkeitsgrenze vorwiegend amorphe Ndd. zu erwarten. Verminderung der Häufungsgeschwindigkeit begünstigt dagegen die Entw. gittermäßiger Anordnung, deren frühzeitiger Eintritt andererseits das Zusammenwachsen zu größeren Komplexen hemmt und somit die B. von Solen hervorruft, indem durch bevorzugte Adsorption von Ionen an den Flächen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit der Haufen von einer überall gleich geladenen Wasserschicht umhüllt wird. Im Einklang mit diesen Vorstellungen erwiesen sich Fällungen von  $Al(OH)_3$  und  $Fe(OH)_3$  bei der Röntgenunters. als amorph, die entsprechenden Sole dagegen als kristallisiert; läßt man gefällte Tonerde altern, so wird sie kristallinisch. Die B. eines Nd. verläuft danach nicht über die Zwischenstufe eines Sols. Bei Verbb. von stark ausgeprägtem Dipolcharakter, also bei binären heteropolaren Verbb., ist hohe Ordnungsgeschwindigkeit und damit gittermäßige Anordnung auch der gefällten Ndd. zu erwarten. Hier ist also die B. des Nd. über die Zwischenstufe des kristallisierten Sols nicht ausgeschlossen. In der Tat ergaben Sole und Ndd. von  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ,  $HgS$ ,  $ZnS$  und  $CdS$  in allen Fällen, soweit Unterschiede auftraten, bevorzugt bei den Solen, Interferenzringe. Auch *Gold*, das als Sol bekanntlich kristallisiert ist, erwies sich, aus alkal. Lsg. mit Hydrazin gefüllt, als kristallin. Eine Abweichung vom idealen Fall in der anderen Richtung ist bei Vielfachpolen hoher Ordnung, z. B. bei den Hydroxyden hochwertiger Metalle, vorauszusehen, die sich immer mit einer gleichmäßig geladenen Wasserhülle umgeben und infolgedessen amorphe Sole bilden werden. Die *Hydroxyde des Zr* und *Th* geben nur äußerst verwaschene Interferenzringe, als Ndd. noch schwächer als im Solzustand.  $As_2S_3$ -Nd. zeigte keine Interferenzen und widerstand dem Altern. *S* und *Se* sind als Sole amorph. Wie das Beispiel des Goldes zeigt, trifft man auch bei unl. Stoffen den amorphen Zustand nicht, wenn die Ordnungsgeschwindigkeit hinreichend, also die Häufungsgeschwindigkeit minimal ist. Da diese Bedingungen in der organisierten Welt wirklich sind, müssen die Gebilde der lebenden Natur kristallisiert sein, wofür die Unterss. von SCHERRER, HERZOG u. a. neuerdings den Beweis erbracht haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1717—33. 17/6. [30/3.\*] Berlin-Dablem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie)

RICHTER.

Oliver P. Watts, *Das Vorzeichen des Potentials*. Nach einem historischen Rückblick auf den in der Elektrochemie üblichen Gebrauch der Potentialvorzeichen führte Vf. die Gründe an, die es dringend wünschenswert erscheinen lassen, die bisher übliche Bezeichnungsweise ( $Zn +$ ,  $Cu -$ ) beizubehalten. (Trans. Amer. Electr. Soc. 34. 189—201. 1919. [8/8. 1918] Univ. v. Wisconsin)

BÖTTGER.

Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Co., Ltd., London (geleitet durch N. R. Campbell). *Das Verschwinden von Gas bei der elektrischen Entladung. IV.* (III. Vgl. Philos. Magazine [6] 42. 227; C. 1922. I. 235.) Es wird wesentlich der Einfluß von P-Dampf auf die Absorption untersucht  $H_2$  und  $N_2$ , mit denen die Verss. hauptsächlich ausgeführt wurden, zeigen ein ähnliches Verh. Die Natur der Entladung hat nur einen geringen Einfluß auf die Absorption. Die Form des Gefäßes wirkt nur insofern, als sie die wirksame Oberfläche bestimmt.

Die Absorption ist weitgehend vom Gasdruck unabhängig. Die Abhängigkeit der Absorption von der Menge des P-Dampfes wird durch eine gebrochene gerade Linie dargestellt. Während die Natur der Glaswand, soweit die Verschiedenheit der einzelnen Glassorten und die mechanische Vorbehandlung der Fläche geht, ohne Einfluß auf den Betrag<sup>n</sup> der Absorption ist, kann das Absorptionsvermögen durch Nd. von manchen Dämpfen, etwa Wasserdampf, stark erhöht werden. Derartige Ndd. können geradezu die Anwesenheit von P-Dampf ersetzen. Diese Haupt- sowie einige Nebenresultate erklären Vf. durch die Annahme, daß sich auf den Gefäßwänden elektrisch polare Schichten ausbilden, an die sich Gasionen ihrer Ladung gemäß anlagern. (Philos. Magazine [6] 43. 914—937. Mai.) BYK.

Donald P. Smith, *Vorgänge im Innern der Elektrode, welche die Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff begleiten.* Elektroden aus Pt-Draht zeigen, wenn sie bei Verwendung hoher Stromdichten (0,3 Amp./qdm oder darüber) zur elektrolitischen Abscheidung von  $H_2$  oder  $O_2$  dienen, eine Abnahme des Leitungswiderstandes, die andeutungsweise auch bei Elektroden aus Pd, Ta und Fe wahrgenommen wird. Nach dem Aufhören der Elektrolyse nimmt der Widerstand allmählich wieder seinen ursprünglichen Wert an. Vf. führt sie, ebenso wie die Änderungen des Vol., die namentlich beim Pd bei der Sättigung mit H beobachtet worden sind, auf das Entstehen einer intermediären Form des H zurück, die mit dem okkludierenden Metall weniger fest verbunden ist als der gel. Stoff in einer festen Lsg. (Trans. Amer. Electr. Soc. 34. 177—88. 1919. [31/7. 1918.] Princeton Univ.) BÖTTGER.

Theodore W. Richards und Theodore Dunham jun., *Die Wirkung des Wechsels der Konzentration des Wasserstoffions auf das Potential der Zinkelektrode.* Messungen des Potentials von Zn in sauren Lsgg. von  $ZnSO_4$  gegen die Kalomелеktrode (mit Verwendung von  $Na_2SO_4$  als Zwischenelektrolyt) oder gegen eine Zn-Elektrode in reiner  $ZnSO_4$ -Lsg. zeigten eine ausgeprägte Zunahme des Potentials mit zunehmendem Säuregehalt des Elektrolyten. Der Betrag dieses Potentialanstiegs war derart, daß er nur zum Teil durch die Verminderung der  $Zn^{++}$ -Ionen erklärt werden kann, die infolge des Zurückdrängens der Dissoziation des  $ZnSO_4$  eintritt; vielmehr rührt er zum größeren Teil von dem Flüssigkeitspotential her, welches sich infolge der Ggw. der  $H^+$ -Ionen ausbildet. Denn beim Zusatz gleicher Konz. des  $SO_4^{--}$ -Ions in Form von Alkalisulfaten zu der  $ZnSO_4$ -Lsg. ist der Potentialanstieg weit kleiner und von der Größenordnung, wie er durch die Überföhrungszahlen der in Betracht kommenden Kationen bedingt wird. Nimmt man an, daß durch den Zusatz von  $Na_2SO_4$  nur eine geringe Änderung des Flüssigkeitspotentials eintritt, so gelangt man zu dem Schluß, daß der durch den Zusatz der  $H_2SO_4$  eintretende Potentialanstieg zu etwa  $\frac{2}{3}$  von der Änderung des Flüssigkeitspotentials und nur zu  $\frac{1}{3}$  von der tatsächlichen Änderung des Zn-Potentials (wahrscheinlich infolge der Zurückdrängung der Dissoziation des  $ZnSO_4$ ) herrührt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 678—684. April 1922. [14/12. 1921.] Cambridge [Massachusetts], HARVARD Univ.) BÖTTGER.

P. Vaillant, *Änderungen der Leitfähigkeit fester Elektrolyte.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1380; C. 1921. III. 201.) Wenn ein fester, bei einer gewissen Temp. im Gleichgewicht befindlicher Elektrolyt eine thermische Veränderung erfährt, so werden auf seine Leitfähigkeit zwei anscheinend von einander unabhängige Wrkgg. ausgeübt, eine momentan erfolgende und eine fortschreitende. Nach der ersten erfolgt die Änderung der Leitfähigkeit in erster Annäherung nach einem Exponentialgesetz der absol. Temp. oder ihres reziproken Wertes. Die zweite Einw., die sich in einer Reihe von Schwingungen von abnehmender Amplitude äußert, ruft in ihrer ersten Phase eine Vergrößerung oder Verminderung der Leitfähigkeit hervor, je nachdem eine Abkühlung oder eine Erwärmung stattgefunden hat. Vergrößerung und Verminderung erfolgen um so schneller, je beträchtlicher

die thermische Veränderung ist, sie ändern sich jedoch mit ihr nach verschiedenen Gesetzen, so daß sie wahrscheinlich die Äußerungen von zwei verschiedenen Vorgängen sind, deren gleichzeitiges Stattfinden die beobachteten Schwingungen hervorrufen. Die Verss., auf Grund deren Vf. zu den vorstehend mitgeteilten Ergebnissen gelangt ist, wurden in erster Linie an  $\text{CaS}$ , ferner an  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuSO}_4$  (wasserhaltig und entwässert), sowie an  $\text{NaCl}$  (krystallisiert und geschmolzen) angestellt. Journ. de Physique et le Radium [6.] 3. 87—100. März 1922. [10/12. 1921.] BÖ.

J. N. Brønsted, *Das Prinzip der spezifischen Wechselwirkung von Ionen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 877—98. Mai 1922. — C. 1922. III. 9.) GÜNTHER.

Erling Schreiner, *Beitrag zur neueren Auffassung der Elektrolyte.* III. *Die Hydratation des Wasserstoffions.* (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 102; C. 1921. III. 851.) Es werden Messungen und Berechnungen angeführt, die der Vf. über die *Hydratation des H-Ions* ausgeführt hat. Das Ergebnis bestätigt das Resultat BJERRUMS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 275; C. 1920. I. 766), daß das H-Ion durchschnittlich 8—9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bindet. Die Messungen sind basiert auf elektromotorischer Messung der Wasserstoffionenaktivität in 0,001, 0,002 und 0,005 molarem  $\text{HCl}$  in  $\text{KCl}$ -Lsgg., deren Konz. von 0,001 bis 3,0 molar variieren, sowie in reinen Säurelsgg. der genannten Konz. Die Messungen wurden im Wasserthermostat bei  $18^\circ$  mit Hilfe der Chinhydronelektrode ausgeführt. Die Berechnung der Messungen folgt in der Hauptsache der von BJERRUM entwickelten Methode, die der Vf. schon in früheren Arbeiten angewandt hat (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115. 181; C. 1921. III. 27). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 321—34. 24/5. [9/1.] Kopenhagen, landwirtschaftl. Hochsch.) JUNG.

Frank Horton und Ann Catharine Davies, *Die Ionisierung durch Wirkungshäufung.* Duplik gegen COMPTON (Philos. Magazine [6] 43. 531. C. 1922. I. 1260). Wenn auch spektroskopische Beobachtungen dafür sprechen, daß bei beträchtlichem Gasdruck Ionisation wahrscheinlich infolge der sich anhäufenden Wrkg. aufeinanderfolgender Stöße unterhalb des n. Ionisierungspotentials eintritt, so folgt dies doch dann noch nicht aus den Verss. von COMPTON. (Philos. Magazine [6] 43. 1020—1023. Mai.) BYK.

A. M. Mosharrafa, *Über das Auftreten von unsymmetrischen Komponenten im Stark-Effekt.* Nach den üblichen Quantentheorien des Stark-Effektes sind die Komponenten, in die eine Linie aufgespalten wird, symmetrisch um ihre ursprüngliche Lage verteilt. Vf. zeigt, daß für stärkere elektrische Felder diese Symmetrie theoretisch nicht mehr statthat. Die Berechnungen werden speziell für die  $\text{H}_\alpha$ -Linie durchgeführt. Verss. mit hinreichend starken elektrischen Feldern liegen noch nicht vor. (Philos. Magazine [6] 43. 943—952. Mai 1922. [Mai 1921.] London, King's College.) BYK.

A. G. Shenstone, *Ein Versuch, induzierte Radioaktivität bei der Bombardierung von Atomen mit  $\alpha$ -Strahlen zu entdecken.* Vf. vermutet, daß Beschießung mit  $\alpha$ -Strahlen den Kern von Atomen in der Weise instabil machen könnte, daß sich induzierte Radioaktivität zeigt. Es kann sich hier möglicherweise um radioaktive Substanzen von außerordentlich kurzer Lebensdauer handeln. Außerdem war mit ungewöhnlich kleinen Reichweiten zu rechnen. Man mußte daher den Vers. so einrichten, daß nur eine sehr kurze Zeit zwischen der Beschießung mit den  $\alpha$ -Strahlen und der Beobachtung lag. Außerdem mußte sich das eventuelle radioaktive Atom in sehr geringer Entfernung von dem Beobachtungsmittel für die Strahlen, etwa von dem  $\text{ZnS}$ -Schirm, befinden. Beide Bedingungen wurden erfüllt. Aber es wurden trotzdem keine positiven Resultate erhalten. Die Halbwertszeit müßte je nach der Berechnungsweise jedenfalls unterhalb  $2 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $4,7 \cdot 10^{-6}$  sek. liegen. Die Reichweite müßte, wenn radioaktive Teilchen entstehen, unter 2 mm liegen. (Philos. Magazine [6] 43. 938—943. Mai 1922 [1921]. Cambridge, CAVENDISH Lab.) BYK.

**A. Rüttenauer**, *Umladungsweglänge von Wasserstoffatomkanalstrahlen in Wasserstoff und Sauerstoff*. (Vgl. KÖNIGSBERGER und RÜTTENAUER, Physikal. Ztschr. 22. 193; C. 1921. III. 924.) Experimentell läßt sich das Verhältnis  $W$  aller positiven Strahlen verschiedener chemischer Beschaffenheit zum Gesamtmaterial im Endzustand bestimmen. Zur Ablenkung des positiven Teiles wurde nur das elektrische Feld benutzt, da das magnetische sich infolge seines Streufeldes als nicht geeignet erwies. Bei neu eingesetzten Entladungsröhren macht das H-Atom den größten Teil des Kanalstrahles aus. Je länger die Röhre im Gebrauch ist, desto mehr verschwindet das H-Atom zugunsten schwererer Teile. Auch wenn man ständig H<sub>2</sub> durchströmen läßt, ist diese Erscheinung nicht zu verhindern. Die kleinen Werte von  $W$  deuten die Existenz schwererer Atome an. Bei Überwiegen von H-Atomen beträgt  $W$  0,30 bis 0,36. Die Zunahme von  $W$  bei höheren Drucken beruht zum Teil oder ganz darauf, daß dann die schwereren Teile mehr absorbiert werden. Die Umladung von Kanalstrahlen ist einmal mit der linearen Thermosäule, das anderemal mit Hilfe der photographischen Schwärzung gemessen worden. Da die beiderseitigen Ergebnisse von einander abweichen, untersuchte Vf. nochmals Umladung und freie Weglänge. Die Resultate, die Vf. mit Hilfe der linearen Thermosäule und elektrischer und magnetischer Ablenkung erhalten hat, stimmen mit denjenigen überein, die von KÖNIGSBERGER und KUTSCHEWSKI (Ann. der Physik [4] 37. 178; C. 1912. I. 1606) mit Hilfe photographischer Schwärzungen erhalten wurden. Die vom Vf. gefundene Druckabhängigkeit stimmt ebenfalls mit dem Befunde der genannten beiden Autoren. Die Kurven haben einen Inflexionspunkt. Die Inflexion nimmt mit abnehmendem Potential ab. Die kinetische Theorie der Druckabhängigkeit der Umladung in Abhängigkeit vom Druck, die KÖNIGSBERGER und KUTSCHEWSKI gegeben haben, bewährt sich für größere Drucke gut, stellt aber für kleinere nur eine Annäherung dar. (Ztschr. für Physik I. 335—392. März 1920. Freiburg i. B., Mathemat.-Physikal. Inst.) BYK.

**C. G. Darwin**, *Die Reflexion von X-Strahlen durch unvollkommene Krystalle*. (Vgl. BRAGG, JAMES und BOSANQUET, Philos. Magazine [6] 42. 1; C. 1921. III. 1264.) Die Verss. der genannten Autoren sind geeignet, die Amplitude der von allen Elektronen eines einzelnen Atoms in Richtung des reflektierten Strahles zerstreuten Welle zu bestimmen. Ein Studium der verschiedenen Krystallflächen gibt diese Amplitude als Funktion des Streuwinkels, und daraus können dann weiter die Lagen der einzelnen Elektronen erschlossen werden. Doch beschäftigt sich Vf. hier nur mit der theoretischen Ableitung der Amplituden aus den Verss., während er die Ermittlung der Elektronenlagen der Zukunft überläßt. Die genannten Autoren hatten bei der Berechnung ihrer Verss. Schwierigkeiten gefunden, die wesentlich auf der unvollkommenen Ausbildung der Krystalle beruhen. Auf diesen Punkt richtet Vf. daher bei seiner Durchrechnung des Falles seine Aufmerksamkeit. Die Unvollkommenheiten der Krystalle können in Verwerfungen oder Spalten bestehen. Im ersten Fall werden die Atome auf nicht ganz ebenen Flächen angeordnet sein, im zweiten werden vollkommene Mikrokrystalle existieren, die aber nicht regelmäßig und dicht aneinander schließen. Wenn auch bei Steinsalz wahrscheinlich die erstere Unvollkommenheit die größere Rolle spielt, so ist doch die zweite für die mathematische Behandlung geeigneter und wird daher vom Vf. seinen Berechnungen zugrunde gelegt. Er unterscheidet zwei Arten von Extinktion der Röntgenstrahlen. Unter primärer Extinktion versteht er die Intensitätsabnahme eines von einem vollkommenen Krystall reflektierten Strahles. Die sekundäre Extinktion dagegen hängt mit der Unvollkommenheit der Krystalle zusammen. Es ist, um Verwirrung zu verhindern, genau auf die Dimensionen der einzelnen in Betracht kommenden Größen zu achten. Zunächst behandelt Vf. mathematisch die Reflexion eines vollkommenen Krystalls beliebiger äußerer Form



und beliebiger Zugehörigkeit zu irgendeinem Krystallsystem. Dann folgt die Reflexion von einem Krystallkonglomerat, das aus einer großen Anzahl von Kryställchen besteht, die sämtlich nahezu in der gleichen Richtung orientiert sind. In beiden Fällen wird der Krystall als so dünn angenommen, daß Absorption und Extinktion vernachlässigt werden können. Es schließt sich eine Diskussion der primären Extinktion an. Die Gesamtheit der Berechnungen gestattet nunmehr, die Reflexion eines Krystallkonglomerates in dicker Schicht zu berechnen. Der Vergleich mit den vorliegenden Verss. spricht dafür, daß die Reflexionserscheinungen sich in der Tat zum Teil durch die Unvollkommenheiten des Krystalles in dem angedeuteten Sinne erklären lassen. Einen besonderen Fall den Reflexion an unvollkommenen Krystallen stellt die DEBYESche Anordnung der Röntgenstrahleninterferenz mit Hilfe von Krystallpulvern dar. Zum Schluß gibt Vf. an, in welcher Richtung weitere Verss. zur Prüfung der Theorie erforderlich sind. (Philos. Magazine [6] 43. 800—29. Mai.)

BYK.

C. A. Mackay, *Die Wirkung der Thermoluminescenz auf die elektrische Leitfähigkeit.* Die Thermoluminescenz vom Calcit, Fluorit und Feldspat bewirkt eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit dieser Mineralien, die beim wiederholten Erregen der Thermoluminescenz des Calcits immer kleiner wird. Die Einw. von Röntgenstrahlen stellt den ursprünglichen Zustand des Calcits wieder her, so daß die elektrische Wirkg. der Thermoluminescenz beinahe eben so groß ist wie zu Anfang. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. III. 95—100. Mai 1921.) BÖ.

N. Bohr, *Über die Serienspektren der Elemente.* (Vgl. Danske Vid. Selsk. Skrifter, nat. og mat. Afd. [8] 4. 1; C. 1922. III. 221.) Vf. stellt seine Theorie unter Hervorhebung seines Korrespondenzprinzips dar. Der Gang der Darst. ist im wesentlichen der gleiche wie in der zitierten Arbeit. (Ztschr. f. Phys. 2. 423 bis 469. 21/7. 1920.)

BYK.

Rengade, *Studie über die Absorption von Strahlen durch die Gase.* Vf. stellt durch experimentelle Unterss. fest, daß die Strahlen eines glühenden Drahtes in weit geringerem Maße durch Gase absorbiert werden als die eines Auerbrenners. Bei hoher Temp. der Gase bewegt sich die Absorption in derselben Größenordnung wie bei Gasen von niederer Temp. (Chal. et Ind. 2. 804—6. Dez. 1921.) SCHROTH.

J. Bronn, *Verbrennungstemperaturen.* (Vgl. NEUMANN, Ztschr. f. angew. Chem. 32. 141; C. 1919. IV. 235.) Bei Benutzung des durch Extrapolation der Werte für die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei 4000° erhaltenen Wertes 0,85 berechnet sich die theoretische Verbrennungstemp. des  $H_2$  mit  $O_2$  auf etwa 3900°. Die *Verbrennungstemperaturen* für einige andere Gase stimmen mit der Wirklichkeit nur insofern überein, als die *Acetylenflammen* die relativ höchsten Temp. zeigen. Die *Methan- $O_2$ -Flamme* ist entgegen den angegebenen Zahlen nicht von ganz so hoher Temp. wie die  $H_2-O_2$ -Flamme. Für die Temp. der Flamme ist die *Verbrennungsgeschwindigkeit* von Bedeutung. Die *Verbrennungsgeschwindigkeiten* (vgl. SIMMERSBACH, Stahl u. Eisen 34. 242) des *Äthylens*, *Acetylens* und des *Bzl.* sind nicht gleich. Auch die Werte für *Wassergas* und *Leuchtgas* stimmen schlecht mit denen der Einzelgase überein. (Ztschr. f. angew. Chem. 35. 328. 20/6. [13/5.] Charlottenburg.)

JUNG.

H. J. Krase, *Eine einfache Formel zur Berechnung der spezifischen Wärmen fester Körper.* Die Gleichungen für die spezifische Wärme stimmen bei einer großen Klasse fester Körper darin überein, daß  $C_v$  eine Funktion der Temp.  $T$  dividiert durch eine für die einzelnen Substanzen charakteristische Konstante ist, d. h. es ist  $C_v = f(T, \Theta)$ , wo  $\Theta$  die charakteristische Temp. für jede Substanz ist und  $f$  für alle in Betracht kommenden Substanzen dieselbe Form hat. Eine einfache, den experimentell ermittelten Werten sich anpassende Form von  $f$  ist:  $C_v = 2,91 +$

2,89 tg h. 2,95 log  $(T/\theta)$ , wo  $C_0$  in cal pro g-Atom ausgedrückt wird. Aus ihr wird eine Gleichung für die Entropie abgeleitet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 784—786. April [10/1.] Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Research Lab.) BÖ.

R. H. Fowler, *Notizen zur kinetischen Gastheorie. Sutherlands Konstante S und van der Waals' Konstante a und ihre Beziehungen zum intramolekularen Feld.* Die Konstante S von SUTHERLAND in der Formel für die innere Reibung der Gase und die VAN DER WAALSsche Konstante a der Zustandsgleichung drücken beide die Wrkg. intramolekularer Anziehungen aus. Für den Vergleich ist erforderlich, daß sich beide Konstanten auf den gleichen Zustand des Gases beziehen. Die Übereinstimmung der auf beide Weise berechneten Anziehungskräfte ist nicht gut, Vf. führt das darauf zurück, daß die entwickelten Formeln für die Zustandsgleichung (Kompressibilität) zwar genau sind, daß dagegen diejenigen für die Viscosität nur erste Annäherungen darstellen. In dem zweiten mit dem ersten nur lose zusammenhängenden Teil der Arbeit gibt Vf. zwei einfache Ableitungen für den zweiten Virialkoeffizienten und damit für die damit zusammenhängende Konstante a. Die erste Methode stützt sich auf direkte Berechnung des Grenzfeldes, wobei die Arbeit W eingeführt wird, die dazu gehört, um ein Molekül aus dem Inneren des Gases an seine Grenzen zu bringen. Die zweite Methode stützt sich auf das CLAUDIUSsche Virial. Die erste Methode bietet gegenüber den Entropie- und Virialmethoden den Vorteil, daß sie gestattet, den Oberflächeneffekten Rechnung zu tragen. (Philos. Magazine [6] 43. 785—800. Mai. Cambridge.) BYK.

Friedrich Wächter, *Über einige merkwürdige Eigenschaften der Gase.* Vf. erörtert 3 allen Gasen gemeinsame Eigenschaften, die bisher von der Theorie der Gase fast gar nicht beachtet wurden. 1. Jedes Gas kann unter geeigneten Umständen imponderabel erscheinen. Sucht man die Frage: „Welches Mol.-Gew. müßte ein Gas besitzen, um selbst von dem größten Weltkörper bei jenen Oberflächentemperaturen, die dieselben gegenwärtig besitzen, nicht zu einer Atmosphäre verdichtet werden zu können?“ mit der Formel von TRABERT (Lehrbuch der kosm. Physik, 1911. 304) zu beantworten, so gelangt man für die Sonne zu  $\frac{1}{1884}$  von dem Mol.-Gew. des  $H_2$ . Die Zahl erinnert auffallend an die M. der Elektronen und legt den Gedanken nahe, daß man bei einer nur wenig höher angenommenen Temp. der Sonne genau zu der relativen M. der Elektronen kommen würde. Es wäre aber möglich, daß es im Weltraum ein ponderables Gas geben könne, das von einer so großen M. wie die Sonne nicht in einer Atmosphäre verdichtet werden würde. — 2. Jedes Gas kann die LORENTZ-Kontraktion hervorbringen (vgl. Naturwissenschaften 9. 250; C. 1921. III. 13 und Ann. der Physik [4] 44. 127; C. 1914. II. 3). Wenn man für die  $\beta$ -Teilchen die analoge Bremsung ihrer Geschwindigkeit im Endpunkt der Meßstrecke (vgl. BUCHERER, Ann. der Physik 29. 1063) voraussetzt wie bei Elektrodenteilchen oder  $\alpha$ -Teilchen, dann ist es nicht notwendig, von einer variablen nur scheinbaren M. der Elektronen zu sprechen, sondern nur von einer im Anfangspunkt größeren Anfangsgeschwindigkeit, also nur von einer Bremsung der Geschwindigkeit im Ae., gemäß der Hypothese von LORENTZ. Die Annahme von Elektronen mit scheinbarer M. im Innern der Atome der Elemente hat dann keine Berechtigung. — 3. Wenn zwei Explosivkörper in geringer Entfernung gleichzeitig detonieren, wird die zwischen den Explosionsgasen eingeschlossene Luft mit Überspringung des fl. Zustandes in feste Aggregatform gebracht. Der mittels photographischer Aufnahmen unter gleichzeitiger Beobachtung mit einem optischen Pyrometer festgestellte Lichtfleck zwischen zwei Sprengpatronen sendet ein kontinuierliches Spektrum aus. —

Aus 1 folgt, daß kein Grund vorliegt, den Lichtäther für etwas anderes zu halten als für ein ponderables allerdings sehr leichtes Gas. — Wenn man an Stelle des bisherigen Begriffs der „Elektronen“ oder „Atome der Elektrizität“ den der

„Atome des leichtesten, ponderablen Gases von gewöhnlicher, nicht variabler M.“ setzt, dann gelangt man zu sehr einfachen Vorstellungen über den inneren *Atombau* und kann aus der gewöhnlichen thermischen Geschwindigkeit der Moleküle und Atome ableiten, daß bei Temp. über 500° Lichtschwingungen von 400—1000 Billionen ausgesendet werden müssen, obwohl die thermischen, mittleren Geschwindigkeiten nur wenige hundert Meter betragen. Es ist also nicht notwendig, im Innern der chemischen Atome riesige Geschwindigkeiten von mehr als 2000 Kilometer anzunehmen, wie dies BOHR für das RUTHERFORDSche Atommodell berechnete. Auch für die große Geschwindigkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Teilchen ist dann eine Erklärung möglich, ohne annehmen zu müssen, daß innerhalb der radioaktiven Elementatome vor deren Zerfall auch nur halbwegs so große Geschwindigkeiten schon früher vorhanden wären. — In physikalischer Hinsicht würde ein *ponderables Lichtäthergas* nicht nur auf optischem Gebiet einige geänderte Auffassungen bedingen, sondern es ist auch das Ergebnis des MICHELSONSchen Vers. ein naturnotwendiges positives Resultat, während die abnormale Bewegung des Merkurperihels, die Ablenkung von Lichtstrahlen in der Nähe der Sonne und *Rotverschiebung der Spektrallinien* eine naturnotwendige Folge des in der Umgebung der Sonne verdichteten ponderablen Weltäthers sind, welche zu ihrer Erklärung ebensowenig der *Relativitätstheorie* bedürfen, wie der MICHELSONSche Vers. (vgl. *Astronomische Zeitschrift* „Sirius“ 1922. 27.) (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 121. 225—39. 16/5. [Januar]. Treibach-Althofen.)

JUNG.

## B. Anorganische Chemie.

W. W. Shaver, *Über das Absorptionsspektrum des flüssigen und gasförmigen Sauerstoffs*. Als Lichtquelle diente der zwischen Al-Elektroden, die in W. eintauchten, überspringende Funke, dessen Spektrum zwischen  $\lambda = 7000$  u.  $\lambda = 2150$  A.E. nahezu vollständig kontinuierlich war. Auf dieses Gebiet erstreckten sich die Messungen der Absorptionsbanden. Im sichtbaren Gebiet wurden beim fl. O<sub>2</sub> 8, beim gasförmigen 7 Absorptionsbanden, im ultravioletten bei beiden 4 breite Banden nachgewiesen, deren jede sich in Triplets von feineren Banden zerlegen ließ. Die Wellenlängen dieser Banden wurden gemessen, wobei sich ergab, daß diejenigen des Spektrums vom gasförmigen O<sub>2</sub> etwas nach dem Ultraviolett hin verschoben waren. Einige Vers. über die Absorptionsspektren von N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>, den beiden am wahrscheinlichsten vorhandenen Verunreinigungen, führten zu dem Schluß, daß die in dem Absorptionsspektrum des fl. sowohl als des gasförmigen O<sub>2</sub> beobachteten Banden von diesem Gase und nicht von den zuvor erwähnten Verunreinigungen herrührten. (*Trans. Proc. Roy. Soc. Canada* [3] 15. Sekt. III. 7—14. Mai. [15/5.] 1921. Toronto, Physikal. Lab. d. Univ.)

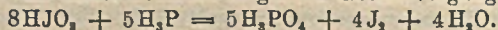
BÖTTGER.

S. C. Lind, *Mitteilungen über das heterogene Gleichgewicht von Wasserstoff und Sauerstoff, die mit Radiumemanation vermischt sind*. (Vgl. *Journ. Americ. Chem. Soc.* 41. 531; C. 1919. III. 851.) Mischt man elektrolytisch hergestelltes Knallgas in einem kugelförmigen Gefäß von 2 cm Durchmesser mit Ra-Emanation, so verbindet es sich bei gewöhnlicher Temp. bis zu nahezu 99%, ehe der Gleichgewichtszustand erreicht ist, während er der Theorie nach bereits eintreten sollte, wenn sich etwa 50% vereinigt hätten und der W.-Dampf sich gleichmäßig auf der Innenfläche des Reaktionsgefäßes verdichtet hätte. Die Unstimmigkeit wird durch den Umstand erklärt, daß in dem Maße, wie das entstandene W. Tropfen bildet, die zers. Wrkg. der  $\alpha$ -Strahlen auf das fl. W. mit wachsender Tropfengröße abnimmt. Nimmt man an, daß das gesamte entstandene W. einen einzigen halbkugelförmigen Tropfen bildet, so würde der Theorie nach das Gleichgewicht eintreten, wenn sich 95,5% davon vereinigt haben. Ist die in dem System enthaltene Wassermenge groß, wie dies zutrifft, wenn feuchte Ra-Salze in eine Glasröhre eingeschlossen werden, so ent-

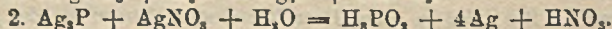
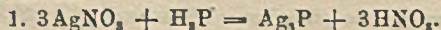
stehen infolge der Zers. des W. sehr hohe Gasdrucke, bevor das Gleichgewicht erreicht wird. Vf. ist der Ansicht, daß diese Drucke allein vom  $H_2$  ausgeübt werden, während der O chemisch als basisches Salz gebunden wird. (Trans. Amer. Electr. Soc. 34. 211—20. 1919. [8/8. 1918.] Golden [Colorado.] BÖTTGER.

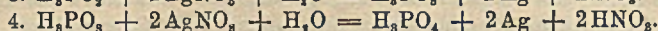
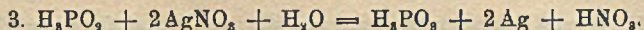
Roger H. Lueck, *Die thermische Zersetzung von gelöstem Stickstoffperoxyd.* Die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $N_2O_5$  in seinen Lsgg. in  $CCl_4$  und  $CHCl_3$  wurde zwischen 25 u. 55° gasometrisch gemessen, weil derartige Systeme am meisten zur Prüfung der neueren Vorstellungen über die Beziehungen zwischen der strahlenden Energie zur chemischen Wirksamkeit geeignet sind. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die genannten Lsgg. mit denjenigen sehr nahe übereinstimmen, die DANIELS und JOHNSTON für die Gasphase gefunden haben (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1131; C. 1920. III. 660). Dies ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es die erste monomolekulare Rk. sein dürfte, deren Geschwindigkeitskonstanten unter so weitgehend veränderten Bedingungen gemessen wurden. Die Energie der Aktivierung oder das kritische Inkrement der Rk. ist praktisch von der Temp. unabhängig. In Übereinstimmung mit einer aus der PERRIN-LEWISSchen Strahlungstheorie sich ergebenden Folgerung wurde gefunden, daß die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Veränderung der Temp. oder den Einfluß des Lösungsm. hervorgebracht wird, mit wachsender Geschwindigkeitskonstante abnimmt. Vergleicht man die experimentell ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstante mit den aus dem kritischen Inkrement mittels der von DUSHMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 397; C. 1921. III. 577) aufgestellten Gleichung abgeleiteten, so ergibt sich zwar keine vollständige Übereinstimmung, jedoch eine bessere als nach den älteren Gleichungen von TRAUTZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 106. 149; C. 1919. III. 248) u. LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1288; C. 1921. I. 1216). Das bei der Zers. von  $N_2O_5$  entstehende Stickstoffperoxyd scheint eine katalytische Wrkg. auf die thermische Zers. des  $N_2O_5$  auszuüben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 757—69. April. [23/1.] Madison [Wisconsin], Univ.) BÖTTGER.

L. Moser und A. Brukl, *Die gravimetrische Bestimmung des Phosphorwasserstoffes und ein neuer Apparat zur Gasanalyse.* Zur Darst. von reinem  $PH_3$  erwies sich als bestes Verf. das von FONZES-DIACON (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1315; C. 1900. II. 19). Wss. Lsg. von  $HJO_3$ , eignet sich zur quantitativen Best. von  $PH_3$ . Bei der Rk. entstehen geringe Mengen von selbstentzündlichem  $P_2H_4$ , der in Form eines feinen Nebels auftritt und in einer  $\frac{1}{2}$  Std. durch  $HJO_3$  oxydiert wird. In der Kälte wurde der  $PH_3$  nur zum Teil zu  $H_2PO_4$  oxydiert; die Absorption war eine vollkommene. Es wurde deshalb das Reaktionsgemisch erwärmt. Das J wurde im  $CO_2$ -Strom abdestilliert und in  $KJ$ -Lsg. aufgefangen. Im Rückstand erfolgte die Best. der  $H_2PO_4$ . Die ausgeschiedene Menge J entspricht der gebildeten  $H_2PO_4$ . Es findet demnach folgender Gesamtvorgang statt:

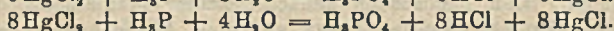
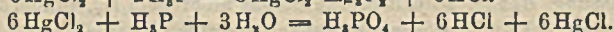
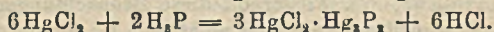


Wegen des Auftretens von  $H_2O_4$  wendet man vorteilhaft das Absorptionsmeter (vgl. MOSER, Ztschr. f. anal. Ch. 59. 401; C. 1911. II. 720) an, weil dadurch die Berührung der Gase mit Luft verhindert wird. — Beim Einleiten von  $PH_3$  in eine Lsg. von  $AgNO_3$  entsteht ein Nd. von unregelmäßiger Zus., bedingt durch ein Einw. des Überschusses von  $Ag$ -Ion auf die primär entstandene Verb. Durch Eintropfenlassen einer Lsg. von Silberacetat in einen Erlenmeyer, durch den  $PH_3$  geleitet wurde, gelang es, reines  $Ag_3P$  darzustellen. Es entsteht zuerst eine kolloidale Lsg., aus welcher durch Elektrolytzusatz ein samtschwarzer Nd. ausfällt. Auf Grund der Verss. kann die Rk. zwischen  $PH_3$  und  $AgNO_3$  folgendermaßen wiedergegeben werden:

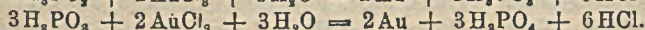
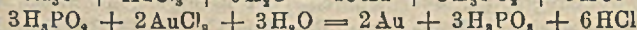
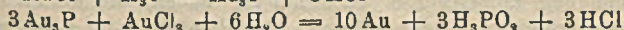
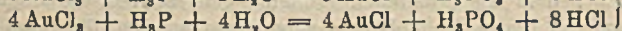
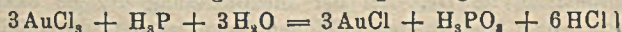




Da die Rk. 4 nur sehr langsam vor sich geht, muß bei der quantitativen Best. vor der Fällung mit Magnesiummischung oxydiert werden. Da starker  $\text{PH}_3$  auch in Berührung mit verd. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  Neigung zum Verputzen zeigt, ist die Verwendung des in Fig. 6 wiedergegebenen verbesserten *Absorptiometers*, das in der Gasanalyse von allgemeiner Anwendbarkeit ist, angebracht. An eine Kugel von 120 ccm Inhalt ist einerseits ein Glasrohr, diametral gegenüber eine zweimalig rechtwinkelig gebogene Capillare mit einem Dreiwegehahn *H* angeschmolzen; der Hahnkegel ist seitlich verlängert und trägt einen Schlauchansatz. Man hängt den App. mittels eines Statives in ein enges Becherglas mit der Absorptionsflüssigkeit, saugt die Kugel bis zum Hahn mit der Wasserstrahlpumpe voll, füllt dann die Verb. zur Bürette durch Ausaugen mit W., drückt dann das Gas in die Kugel und verfährt wie üblich. In dem Absorptiometer kann der Gasrest exakt gemessen werden. — Bei der Einw. von  $\text{PH}_3$  auf eine konz. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  machten Vf. dieselben Erfahrungen wie VITALI (L'Orosi 15. 397; C. 93. I. 466). Die Absorption mit ammoniakalischer Silberlösung verläuft mit etwas größerer Reaktionsgeschwindigkeit, bietet aber keinerlei Vorteil gegenüber der mit neutraler Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ . — Der gelbe Nd. von  $3\text{HgCl}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}$  mit *Mercurichlorid* eignet sich nicht als Wägungsform, da er bei Trocknen an der Luft leicht oxydiert. Ein n/5- $\text{HgCl}_2$ -Lsg. absorbiert in neutraler Lsg. rasch. Bei Ggw. von viel freier  $\text{HCl}$  wird die Reaktionsgeschwindigkeit geringer. Die Rk. wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Zur Best. des  $\text{PH}_3$  wird nach der Absorption mit konz.  $\text{HNO}_3$  oxydiert und der Nd. gel., mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  die Säure teilweise neutralisiert,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit Molybdänmischung-gefällt und als  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen. Man kann auch nach der Oxydation mit Bromwasser,  $\text{Hg}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  abscheiden und im Filtrat die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sofort mit Magnesiummischung bestimmen. Das  $\text{HgS}$  hält aber etwas  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zurück. — Zur Unters. der Einw. des überschüssigen  $\text{AuCl}_3$  auf den Nd. von  $\text{PH}_3$  mit  $\text{AuCl}_3$  wurde wie beim  $\text{AgNO}_3$  verfahren. Es wurde so *Aurophosphid*,  $\text{Au}_3\text{P}$ , erhalten, das beim Schütteln aus der erst kolloidalen Lsg. ausfiel. Es oxydiert sich beim Trocknen; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird zu  $\text{SO}_2$  reduziert,  $\text{HCl}$  entwickelt  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$  reduziert rasch zu Gold; bei Ggw. geringer Mengen  $\text{PH}_3$  bildet sich eine kolloide Lsg. von Au. Die Rk. wird durch folgende Gleichungen dargestellt:



Die Rk. nach der letzten Gleichung geht sehr langsam vor sich; selbst nach längerem Erhitzen ist noch  $\text{H}_3\text{PO}_3$  vorhanden. Nach der Absorption mit n/5-Lsg. von  $\text{AuCl}_3$  wird Au mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, filtriert und im Filtrat nach Oxydation mit

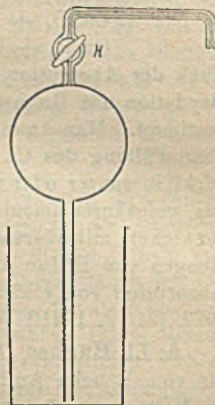
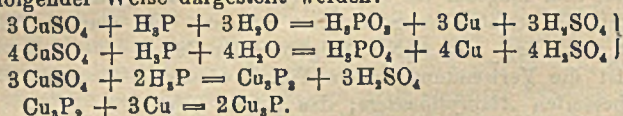


Fig. 6.

Bromwasser  $H_3PO_4$  mit Magnesiummischung gefällt. — Die stufenweise Einw. von  $PH_3$  auf  $Cu^{++}$  kann man bei einer verd. (n/50) Lsg. von  $CuSO_4$  verfolgen; die Einw. kann in folgender Weise dargestellt werden:



Nach der Absorption in n/5-CuSO<sub>4</sub>-Lsg. wird zur Best. des PH<sub>3</sub> das Cu nach der Oxydation mit Bromwasser durch H<sub>2</sub>S gefällt und im Filtrat H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestimmt. Man kann auch Cu<sup>++</sup> in Kupferammoniakion überführen und die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ohne Fällung des Cu durch doppelte Fällung als Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestimmen. — PH<sub>3</sub> bewirkt in saurer oder neutraler Lsg. keine Fällung mit Pb, dagegen fällt es reichlich aus weinsäureammoniakalischer Lsg. Ebenso verhält sich Cd. *Cadmiumphosphid* entwickelt mit Säuren selbstentzündlichen P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Bei Wismutsalzen erhöhen geringe Mengen von H<sup>-</sup>-Ion die Empfindlichkeit gegen PH<sub>3</sub>; größere Mengen sind auf die Absorption von schädlicher Einw. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 73–94. 14/3. 1922. [21/12. 1921.] Wien, Techn. Hochsch.) JUNG.

A. L. Hughes, *Die charakteristische K-Strahlung vom Bor*. Die Kurve, welche die vom B beim Auftreffen der Elektronen ausgehende Strahlung als Funktion der (in Volt ausgedrückten) Energie der Elektronen darstellt, zeigt bei etwa 150 Volt eine Unstetigkeit. Vf. betrachtet diese Tatsache als ein Anzeichen dafür, daß die K-Strahlung vom B bei diesem kritischen Potential auftritt, bei dem ihr Auftreten nach der Extrapolation des MOSELEYschen Gesetzes zu erwarten ist. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. III. 1–6. 1921.) BÖTTGER.

Otto Oldenberg, *Zur Feinstruktur der Balmerreihe*. (Vgl. MC LENNAN und LOWE Proc. Royal Soc. London, Serie A 100. 217; C. 1922. I. 1166.) Die vier ersten Balmerlinien erscheinen nach den genannten Autoren im Widerspruch zur BOHRschen Theorie als Triplets, Vf. wiederholt diese Beobachtungen und kommt zu der Auffassung, daß diese dritten Linien gar nicht dem H<sub>2</sub>, sondern dem N<sub>2</sub> zuzuschreiben sind. Man hat sonach zunächst keine Veranlassung, aus den Beobachtungen von MC LENNAN und LOWE auf eine Abweichung von der BOHR-SOMMERFELDSchen Theorie der Feinstruktur zu schließen. (Ann. der Physik [4] 67. 69–72. 12/4. [7/2.] München, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. C. Mc Lennan und P. A. Petrie, *Über die Spektren von Helium, Wasserstoff und Kohlenstoff im äußersten Ultraviolett*. Durch die Unters. wird zunächst festgestellt, daß die Wellenlängen  $\lambda = 1931, 1657$  und  $1561 \text{ \AA.-E.}$ , die häufig im Spektrum des He und mit geringerer Intensität in demjenigen von anderen Gasen beobachtet worden sind, tatsächlich ihren Ursprung in den C-Atomen haben. Die Wellenlängen, deren Schwingungszahlen sich nach der Formel  $\nu = 4N(1/2^2 - 1/n^2)$  berechnen, und welche nach der von HICKS (Nature 104. 393) ausgesprochenen Ansicht die Glieder des Serienspektrums des He-Ions bilden, finden sich tatsächlich in dem Funkenspektrum im He. Bei der Identifizierung der im Vakuumgitterspektrographen bei dem He erhaltenen Wellenlängen ist stets die Möglichkeit zu beachten, daß auf der Platte Wellenlängen verzeichnet werden, die ihren Ursprung in der Verunreinigung mit C-Verbb. oder mit Hg haben, die während der Evakuierung des Spektrographen oder während der Reinigung der Gase in die Entladungsröhre gelangt sind. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. III. 15 bis 25. Mai [1/6.] 1921. Toronto, Physikal. Lab. d. Univ.) BÖTTGER.

J. C. Mc Lennan, *Über die Verflüssigung des Wasserstoffs*. Es wird eine Beschreibung der Vorr. gegeben, deren man sich im physikalischen Laboratorium der Universität Toronto zur Darst. von fl. H<sub>2</sub> bedient. H<sub>2</sub>, der nur 1 1/2% O<sub>2</sub> enthält,

läßt sich nicht mehr verflüssigen, weil nach kurzer Zeit die Expansionsspirale durch festen O, verstopft wird. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. III. 31—36. Mai 1921.)

BÖTTGER.

G. Tammann, *Über die Substanz zwischen den Krystalliten metallischer Körper.* Die zwischen den Krystalliten aus einer Schmelze entstandener Metallstücke zunehmenden dünnen Häute von Zwischensubstanz lassen sich bei der Leg. von Cd in einer Lsg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Form eines leicht beweglichen Netzwerks sichtbar machen. Die Sprödigkeit von aluminothermisch hergestelltem Fe ist auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurückzuführen, das die Fe-Krystallite als Zwischensubstanz trennt. 20 g Fe gaben einen glasritzenden, farblosen Rückstand von 20 mg. (Ztschr. angew. u. allg. Ch. 121. 275—80. 16/5. [26/1.] Göttingen, Univ.)

JUNG.

Frederick G. Keyes, Louis J. Gillespie und Shinoku Mitsukuri, *Ein Dauerströmungs-Calorimeter und die Bestimmung der Neutralisationswärme der Salzsäure durch Natronlauge.* Vff. haben das Dauerströmungs-Calorimeter, dessen Prinzip von CALLENDAR und BARNES (Trans. Roy. Soc. [London] 199. A. 55) angegeben worden ist, so vervollkommenet, daß die Messung der Temperaturerhöhung für 10 Werte der Strömungsgeschwindigkeit zu einem Werte der Neutralisationswärme führt, dessen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneter wahrscheinlicher Fehler  $< 0,1\%$  der entwickelten Wärme beträgt. Voraussichtlich kann die Genauigkeit durch weitere Verbesserungen noch erhöht werden. Für die Entstehung von 1 Mol.  $\text{NaCl} \cdot 521\text{H}_2\text{O}$  (die etwa 0,107 n. Lsg. von  $\text{NaCl}$ ) aus Säure und Base wurde bei  $32,3^\circ$  die Wärmemeng. 13280 cal gefunden. Bei der Ermittlung dieser Zahl wurden die von RICHARDS und ROWE ermittelten Werte der spezifischen Wärme benutzt, so daß als Wärmeeinheit die  $18^\circ$  Calorie (4,18 Joule) diente. Der oben für die Neutralisationswärme angegebene Wert, den Vff. bis auf etwa  $0,3\%$  für genau halten, ist um  $2,6\%$  höher als der entsprechende Punkt auf der von WÖRMANN (Ann. der Physik [4] 18. 775) gezeichneten Kurve. Dies kann daher rühren, daß bei diesen Verf. der Gehalt an Alkalicarbonat nicht berücksichtigt wurde. Er ist andererseits um etwa  $0,5\%$  niedriger als der entsprechende Punkt auf der von NOYES, KATO und SOSMAN für die Ionisierungswärme gezeichneten Kurve (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 159; C. 1910. I. 1671). Für die Neutralisationswärme des KOH durch HCl ergibt sich aus der WÖRMANNschen Kurve ein um  $1\%$  abweichender Wert. Auch diese Unstimmigkeit erklärt sich wahrscheinlich aus der Nichtberücksichtigung des Carbonatgehaltes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 707—19. April. [5/1.] Cambridge [Massachusetts], Massachusetts-Inst. f. Technologie.)

BÖTTGER.

Allen E. Stearn, *Ionengleichgewichte starker Elektrolyte.* Die Äquivalentleitfähigkeit der Gemische  $2\text{NaX} + \text{KX}$ ,  $\text{NaX} + \text{KX}$  und  $\text{NaX} + 2\text{KX}$ , wo  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  oder  $\text{J}$  ist, wurde in 0,10 bis 4,00 gewichts. Lsgg. bei  $25^\circ$  gemessen. Die gemessenen Werte wurden mit denjenigen verglichen, die sich auf Grund des isohydrischen Prinzips aus den Leitfähigkeitswerten für die einzelnen Lsgg. berechnen, wobei sich ergab, daß die Unterschiede klein, jedoch mit Ausnahme der stärker verd. Lsgg. stets so sind, daß die berechneten Werte größer sind als die beobachteten, und daß sie mit zunehmender Gesamtkonz., sowie mit der Zunahme des Verhältnisses Na-Salz : K-Salz wachsen, daß sie aber im allgemeinen beim Übergang von den Chloriden zu den Bromiden und von diesen zu den Jodiden abnehmen. Die Ergebnisse können durch Komplexbildung erklärt werden, obwohl zur Zeit keine Erklärung für die Abnahme der Komplexbildung mit wachsendem At.-Gew. des halogenen Elementes gegeben werden kann. Ferner wurden die DD. der Lsgg. der reinen Salze sowohl als der untersuchten Gemische sowie die relative Viscosität von einigen von ihnen gemessen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 670—78. April 1922. [14/11. 1921.] Columbia [Missouri], Univ.)

BÖTTGER.

Adolf Heydweiller, *Die Größe der Alkalkationen und der Halogenanionen.* (Vgl. BORN, Ztschr. f. Physik 1. 45; C. 1921. I. 168. LANDÉ, Ztschr. f. Physik 1. 191; C. 1922. III. 463) Vf. ergänzt die Berechnung von Ionenradien, die BORN und LANDÉ vorgenommen haben, durch solche aus der Ionenrefraktion in W. Die gefundene Übereinstimmung ist eine starke Stütze für die Richtigkeit der auf so verschiedenen Wegen gefundenen Werte. LANDÉ nimmt an, daß die Li-Ionen bedeutend kleiner sind als die J-Ionen, so daß im Raumgitter der LiJ-Krystalle die Wirkungssphären der letzteren sich berühren, während die ersteren noch beträchtlichen Spielraum haben. Nach dem Vf. ist das nicht der Fall. Vielmehr sollen nach ihm sowohl die Li- wie die J-Ionen sehr enggepackt im Krystall gelagert sein. Damit hängt zusammen, daß LiJ im Gegensatz zu allen anderen Salzen sowohl bei der Auflösung in W. wie beim Ionenzerfall nur geringe Volumänderungen erfährt. (Ztschr. f. Physik 1. 393—94. April 1920. Rostock.) BYK.

Theodore W. Richards und Allan W. Rowe, *Die Neutralisationswärme von Kalium, Natrium- und Lithiumhydroxyd durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowie durch Salpetersäure bei verschiedenen Konzentrationen.* Die beiden hauptsächlichsten Fehlerquellen bei der experimentellen Best. der Neutralisationswärme gel. Säuren und Basen sind die unvollkommene Mischung der Lsgg., wodurch Unregelmäßigkeiten in der Abkühlung entstehen, und die Ggw. von Carbonaten in den Alkalien, außerdem natürlich auch unzureichendes Vermeiden von Wärmeverlusten durch Abkühlung. Die Verss. wurden mittels des von dem einen der Vff. konstruierten adiabatischen Calorimeters ausgeführt (vgl. RICHARDS, HENDERSON und FORBES, Proc. National Acad. Sc. Washington 41. 1). Lsgg. der genannten Säuren und Basen von gleicher molarer Konz. (+ 100 H<sub>2</sub>O) wurden in den möglichen Kombinationen in zwei nicht weit voneinander entfernten Temperaturintervallen im Calorimeter neutralisiert u. die Ergebnisse genau auf 20° interpoliert. Die Zahlenwerte für die Neutralisationswärme schwankten zwischen 13750 und 14035 cal. Die kleinsten Werte wurden unter den Basen bei NaOH, unter den Säuren bei HJ beobachtet. Auf anderen Analysen beruhende und unabhängig bei anderen Temp. ausgeführte Kontrollbest. ergaben mit den ursprünglich erhaltenen vollständig übereinstimmende Werte. Mittels der früher gemessenen Verdünnungswärme der in Betracht kommenden Stoffe wurden die Neutralisationswärmen noch bei anderen Verdünnungen bestimmt u. durch eine sich nur auf ein kurzes Gebiet erstreckende Extrapolation diejenigen für unendlich große Verdünnung ermittelt. Daraus leiten dann Vff. ab, daß bei 20° die Bildungswärme des W. aus H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> wahrscheinlich nicht mehr als 13,69 Cal<sub>20°</sub> (57,22 Kj) und möglicherweise nicht weniger als 13,62 Cal (56,93 Kj) beträgt. (Journ. Americ. Chem Soc. 44. 684—707. April. [5/1.] Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ) BÖTTGER.

John Missenden, *Unterscheidung von Cäsium und Rubidium.* Eine kurze Aufzählung bekannter Merkmale der Verbb. der beiden Alkalimetalle. (Chem. News 124. 362. 23/6.) R. J. MEYER.

A. Benrath und H. Espenschled, *Über Thallühallosulfate.* I. Aus den Verss. ergibt sich, daß von den in der Literatur angegebenen Thallühallosulfaten nur die Salze  $Tl_2SO_4$ ,  $Tl_2(SO_4)_2$  und  $5Tl_2SO_4 \cdot Tl_2(SO_4)_2$  existenzfähig sind. Alle übrigen sind als Gemenge dieser Salze zu betrachten. Kompliziert werden die Verhältnisse dadurch, daß jedes Doppelsalz als Begleiter des anderen im Umwandlungsintervall auftritt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 361—72. 24/5. [13/3.] Bonn, Univ.) JU.

P. P. Budnikow und J. K. Syrkin, *Abbindung und Auflösungsgeschwindigkeit von gebranntem Gips.* Vf. haben die Lösungsgeschwindigkeit von bei verschiedenen Temp. gebranntem Gips durch elektrische Leitfähigkeit festgestellt. Bei Gips, der bei 115—125° gebrannt war, wuchs die Löslichkeit anfangs sehr schnell, um dann allmählich abzunehmen. Nach ca. 24 Stdn. war die Lsg. in bezug auf  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$



schwach übersättigt. Ähnlich verhält sich Gips, der bis auf 400° gebrannt wurde. Auch hier erfolgt die Lsg. anfangs schnell, um dann stark abzunehmen, doch nimmt die Löslichkeitskurve mit dem Wachsen der Temp. einen regelmäßigeren Verlauf. Gips, der bei 500° und höher gebrannt wurde (bis 800°) zeigt in bezug auf  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  keine übersättigten Lsgg. Auch bei diesem Gips löst sich schnell ein Teil, doch ist dieser Teil gering. Hier liegt die Bildungsregion des „totgebrannten“ Gipses. Der Begriff „totgebrannt“ ist nichts anderes, als ein aus rein praktischen Gründen fixiertes Abbindungsminimum. Auch „totgebrannter“ Gips enthält Beimengungen des I. Anhydrids, das auch bei 800° gebrannter Gips enthält. Zuerst geht diese I. Modifikation in Lsg., jedoch wird die Abbindung durch das unl. Anhydrid rein mechanisch stark behindert, indem letzteres sich zwischen den Krystallen der I. Modifikation festsetzt und ihr Zusammenwachsen verhindert. Durch Zusatz von leicht krystallisierbaren Substanzen, wie z. B. Alaun, wird die Abbindung wesentlich beschleunigt. Nach der Abbindung der I. Komponente folgt eine langsame Umwandlung des unl. Anhydrids in I. Modifikation. Auch durch längeres Brennen des Gipses bei 800° wird dieses stattfinden, wenn auch langsam. (Ber. Polytechnikum Iwanowo-Wosniessensk 6. 235—48. Januar 1922. [November 1921.] Lab. f. Mineraltechnol.) OEHREN.

Ralph M. Hixon, *Eine experimentelle Note über Komplexbildung in Chlorwasserstoffsäure*. Vf. stellt fest, daß bei der Elektrolyse verschieden konz.  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. in starker HCl (D. 1,19) das Metallion nur bei geringen u. hohen Konz. zur Kathode, bei mittleren Konz. dagegen zur Anode wandert, und faßt seine Ergebnisse folgendermaßen zusammen:

Salz	Mole Salz auf 1 Mol HCl	Strom-Daten			mg Metall per ccm		Wanderungs- richtung
		Milliamp.	Volt	Amp.- Stdn.	Anode	Kathode	
$\text{MgCl}_2$	0,092	230	12	2,30	25,7 ± 0,7	27,0 ± 0,5	Kathode
„	0,056	220	12	1,32	16,5 ± 0,4	17,8 ± 0,9	Kathode?
„	0,023	230	12	1,15	6,9 ± 0,06	6,43 ± 0,03	Anode
„	0,07	230	12	1,15	2,0 ± 0,1	1,82 ± 0,01	Anode
„	0,01	230	12	1,15	0,28 ± 0,01	0,32 ± 0,01	Kathode
$\text{CaCl}_2$	0,248	220	12	1,10	120,8 ± 1,4	121,0 ± 1,2	Kathode
„	0,201	220	12	1,21	100,0 ± 3,0	95,6 ± 0,3	Anode
„	0,064	230	12	1,15	30,9 ± 0,07	30,5 ± 0,2	Anode
„	0,018	370	13	1,85	6,5 ± 0,03	10,7 ± 0,02	Kathode
$\text{BaCl}_2$	0,00005	230	12	1,26	3,05	3,79	Kathode
„	0,00005	230	12	1,80	1,56 ± 0,02	1,89 ± 0,18	Kathode
$\text{ZnCl}_2$	—	190	50	—	—	{ Metallab- scheidung	Kathode
„	—	80	25	—	—	„	Kathode

Das in HCl fast unl.  $\text{BaCl}_2$  zeigt diese Richtungsänderung nicht; aus  $\text{ZnCl}_2$ -Lsgg. wurde metallisches Zn an der Kathode niedergeschlagen.

Die Richtungsänderung der Metallionen bei  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  beruht auf B einer komplexen Säure von der Zus.  $\text{H}_2[(\text{CaCl}_2)_2\text{Cl}_2]$ ; sie ist von der Konz. und Wanderungsgeschwindigkeit des ursprünglichen  $\text{Ca}^{++}$ -Ions und des neu sich bildenden  $[(\text{CaCl}_2)_2\text{Cl}_2]$ -Ions abhängig; daß bei stärkeren Konz. wieder die  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen überwiegen, liegt an der Abnahme der HCl-Konz. oder an der geringen Dissoziation der komplexen Säure. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 4. Nr. 12. 1—8. 14/4. [23/2.\*] 1921. Stockholm, Kgl. Wissenschaftl. Akademie Nobelinst.) DEHN.

O. Hönigschmid und L. Birckenbach, *Revision des Atomgewichtes des Berylliums. Analyse des Berylliumchlorids*. I. Mitteilung. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1921. 189—94. 5/3. 1921.\* — C. 1922. I. 491.) R. J. MEYER.

F. H. Loring, *Quaternäre Serien und Isotopen*. Beobachtungen über mathematische Beziehungen der At.-Gew. von *H, Be, Cl, Ga*. (Chem. News 124. 326. 9/6.) R. J. MEYER.

A. Dauvillier, *Über die L-Serien des Lutetiums und des Ytterbiums und die Identifizierung des Keltiums mit dem Element der Ordnungszahl 72*. Vf. hat seinen Röntgenspektrographen dadurch wesentlich verbessert, daß er den Kollimatorspalt in das Innere der Röhre, in unmittelbare Nähe der Antikathode, verlegte. Diese Anordnung, die die Intensität der auf den Krystall fallenden Strahlung verzehnfacht, hat außerdem den Vorteil, das empfindliche Fenster vor den Strahlungen zu schützen, die vom Focus ausgehen. Man kann so mit Expositionen von mindestens einigen Stundendekaden Aufnahmen mit dem Optimum der Schwärzung erzielen bei Anwendung von Oxyden oder Salzen, die nur eine schwache Wärmeleitfähigkeit besitzen und auf der Antikathode höchstens 10 Watt pro Kubikmillimeter ohne schnelle Zerstörung vertragen.

Mit dieser Anordnung konnten die L-Serien des *Lu* und des *Yb* in einem Präparat von URBAIN, das schon BROGLIE (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 725; C. 1920. III. 121) für seine Messungen der Absorptionsgrenzen der K-Serien geeignet hatte, im einzelnen studiert werden. Die Wellenlängen werden tabellarisch wiedergegeben. Außer den Linien der beiden Ytterbinerden konnten sehr schwache Linien des Thuliums (69) festgestellt werden, dessen Hochfrequenzspektrum noch unbekannt war. Besonders bemerkenswert ist die Entdeckung zweier sehr schwacher Linien mit der Ordnungszahl 72, die dem von URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 174; C. 1911. I. 706) früher auf Grund bogenspektrographischer Unters. entdeckten *Keltium* zugehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1347—49. 22/5.) R. J. MEYER.

G. Urbain, *Die Ordnungszahlen von Neo-Ytterbium, Lutetium und Keltium*. Vf. betont, daß durch die röntgenspektrographische Unters. von DAUVILLIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1347; vorst. Ref.) für das *Keltium* die Ordnungszahl 72 und somit seine Stellung zwischen *Lutetium* und *Tantal* festgelegt ist. Das *Keltium* muß also als Element anerkannt werden, wenn es auch aus den Ytterbinerden bisher noch nicht isoliert werden konnte. Vf. teilt mit, daß die von DAUVILLIER untersuchte Fraktion schon im Jahre 1914 von MOSELEY in Oxford röntgenspektrographisch geprüft worden sei, ohne daß Linien eines Elementes der Ordnungszahl 72 gefunden wurden, was an der Unvollkommenheit der Apparatur lag. Jedenfalls sei aber damals schon festgestellt worden, daß es nur ein Thulium mit der Ordnungszahl 69 gibt, so daß das *Keltium* nunmehr die Stelle des von AUER v. WELSBACH, angenommenen *Tu II* mit Recht besetzt. Hiermit ist die Frage der Ytterbinerden endgültig aufgeklärt: *Tu 69, Yb 70, Lu 71, Ct 72, Ta 73*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1349—51. 22/5.) R. J. MEYER.

John Missenden, *Zirkoniumsalze*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über Zus. und Rkk. der Zr-Salze, ohne neue Tatsachen zu bringen. (Chem. News 124. 326 bis 327. 9/6.) R. J. MEYER.

Elton Richmond Darling, *Über die Chemie des Chromylchlorids*. Literaturzusammenstellung über Darst. und Verwendung. (Chem. Metallurg. Engineering 26. 59. 11/1.) ZAPPNER.

A. de Hemptinne, *Über einige Eigenschaften des Mangandioxyds*. Vf. stellt fest, daß  $MnO_2$  bei gewöhnlicher Temp. sowohl durch  $H_2$ , als auch durch ein Gemisch von  $H_2$  und  $H_2S$  reduziert wird. Nach Absorption des dabei entstehenden  $H_2O$  durch  $P_2O_5$ , gibt die eintretende Druckerniedrigung ein klares Bild von

dem Verlauf der Red. — Bei elektrischer Red. sank in dem 0,3 g  $\text{MnO}_2$  enthaltenden App. von 157 ccm Inhalt der Anfangsdruck 0,84 mm nach 120 Min. auf 0,47 mm und nach 1200 Min. auf 0,064 mm. Auch unter atmosphärischem Druck trat in dem  $\text{H}_2$  enthaltenden Schenkel des U-förmigen App. nach 5 Tagen eine merkliche, schnell fortschreitende Druckverminderung ein, so daß nach 53 Tagen ca.  $\frac{1}{3}$  des ganzen  $\text{H}_2$  verschwunden war; das reduzierte Prod. oxydierte sich an der Luft bald wieder. Die Anwendung eines Gemisches von 33%  $\text{H}_2\text{S}$  und 67%  $\text{H}_2$  führte bereits nach 3 Min. zu einer beträchtlichen Volumverminderung, während sich das  $\text{MnO}_2$  unter Gewichtszunahme in eine S-Verb. umwandelte, die  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelte. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 71—75.) DEHN.

**Fritz Ephraim und Paul Mosimann, Über die Löslichkeit von Ammoniakaten VI. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit.** (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 965; C. 1921. III. 221.) Die für die Löslichkeit mutmaßlich bestimmende Ähnlichkeit zwischen Gelöstem und Lösungsm. kann sich bei Salzen durch Hydrat- oder Solvatb. herstellen. Vf. haben daher die Frage geprüft, wie sich die Wasserlöslichkeit von Salzen gestaltet, bei denen Hydratb. künstlich erschwert ist, bei denen also z. B. Koordinationstellen, die durch W. besetzt werden könnten, schon durch andere Neutralteile wie  $\text{NH}_3$  beansprucht sind, je nachdem diese letzteren mehr oder weniger fest gebunden sind. Es wurde untersucht, ob die Löslichkeit der Ammoniakate vom Typus  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}$  mit der Leichtigkeit ihrer  $\text{NH}_3$ -Abgabe, also mit dem Ansteigen der  $\text{NH}_3$ -Tension wächst. Es ergab sich, daß kein Parallelismus zwischen Löslichkeit und  $\text{NH}_3$ -Tension besteht, wenigstens nicht bei den Ammoniakaten O-haltiger Salze. Ferner wurden Ammoniakate von Cu- und Cd-Salzen untersucht. Auch hier fand sich bei den O-freien Salzen Parallelismus zwischen  $\text{NH}_3$ -Tension u. Löslichkeit, doch handelt es sich hierbei möglicherweise nur um einen Zufall. Auffallend war die außerordentliche Schwerlöslichkeit der Sulfatammoniakate bei Ggw. von A. Vf. untersuchten schließlich eine größere Reihe von Hexamminkobaltverbind.,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ , und Hexamminchromverbind.,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ , auf ihre Löslichkeit. Beide Reihen zeigten eine recht weitgehende, aber nicht vollkommene Parallelität ihrer Löslichkeiten. Besonders in der Reihe der Co-Verb. ergaben sich zwei sichtlich getrennte u. verschiedene Größenordnungen der Löslichkeit. Es ist möglich, daß sich in den beiden Abteilungen die beiden Arten von Salztypen — echte Salze und Pseudosalze — verkörpern. Eine theoretische Betrachtung der gefundenen Verhältnisse soll bis zum Vorliegen umfangreicherer Materials verschoben werden.

Versuche. Folgende Verb. werden neu dargestellt: Hexamminkobaltinaphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3]_3$ , hellgelbe Knöllchen von mkr. Nadeln. — Hexamminkobaltipikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$ . Mkr. Nadelchen, explodiert trocken beim Erhitzen lebhaft. — Hexamminchromibichromat,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]_3$ . Nadeln von hexagonalem Habitus aus W. — Hexamminchromipikrat,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3]_3$ , Nadelchen. — Hexamminchrominaphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3]_3$ , gelblichweiße mkr. Nadelchen. — Hexamminchromichlorat u. Hexamminchromiperchlorat bilden hellgelbe Nadelchen, wurden aber nicht analysiert. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbest. sind in Tabellen mitgeteilt. Die Hexamminchromisalze gaben einige noch unbekannte alkaloidähnliche Bkk.: mit Kaliummercurijodid gelbe Nadeln, mit Kaliumwismutjodid mikrokristallines rotbraunes Pulver, mit Natriumkobaltinitrit sehr kleine rotbraune Kreuzchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1608—19. 17/6. [15/4.] Bern, Anorgan. Lab. d. Univ.) POSNER.

**Robert Müller und Reinhold Hönig, Über die Darstellung eines Silberamalgams von der Zusammensetzung  $\text{Hg}_2\text{Ag}_2$  durch Fällung aus Lösungen von Silbernitrat in Pyridin.** Gelegentlich anderer Unterss. fanden Vf. daß aus  $\text{Hg}$ -Tropfen in  $\text{AgNO}_3$ - und  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ -haltiger Pyridinlg. 1 cm lange metallische Krystallnadeln herauswuchsen.

Verss. haben gezeigt, daß diese Krystalle in größerer Menge sich ausscheiden, wenn ein Hg-Tropfen in 0,1 n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. gebracht wird unter Zusatz einer Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  (1 : 1). Das entstandene Amalgam hat die Zus.  $\text{Hg}_3\text{Ag}_2$ , und krystallisiert in nadelförmig auseinandergezogenen Rhombendodekaedern. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 121. 344—46. 24/5. [3/3.] Graz, Univ.) JUNG.

**Jerome Alexander**, *Der kolloidale Zustand in Metallen und Legierungen*. Eine umfangreiche spekulative Betrachtung, in der gezeigt wird, daß viele der wichtigen Eigenschaften der Legierungen und Metalle darauf zurückzuführen sind, daß sich die Metalle oder einzelne ihrer Bestandteile während der Herst. eine gewisse Zeit im kolloidalen Zustand befinden und daß dieser Zustand trotz der großen Neigung der Metalle zur Krystallisation beim Erstarren teilweise erhalten bleibt. I. *Geschmolzenes Metall*. Da die Metalle nicht ultramkr. zu untersuchen sind, werden sie mit Glasflüssen, mit denen sie in geschmolzenem Zustande große Ähnlichkeit haben, verglichen. Die Betrachtung zeigt, daß reine Metalle unzweifelhaft Isokolloide sind. II. *Krystallisation*. Die Krystallisation reiner Metalle besteht anfänglich in dem Zusammenballen winziger krystalliner Teilchen aus dem geschmolzenen Isokolloid. Die sogenannte amorphe Phase, eine fein disperse feste Mutterlauge, dient als Medium für die Wanderung der Moleküle bei der Rekrystallisation. III. *Weißmetall und Messing*. Feste Lsgg. und Eutektika sind kurz vor der Erstarrung Prodd. der Adsorption. Cu scheidet sich aus  $\alpha$ -Messing so schnell aus und ballt sich zusammen, daß Zn nur zum Teil adsorbiert wird und so Kernstruktur entsteht. Auch blättchenförmige Eutektika entstehen durch beschleunigte Erstarrung des vorherrschenden Teils einer Legierung. IV. *Eisen und Stahl*. Es werden nur einige besonders wichtige Eigenschaften behandelt. Im Austenit befindet sich der C in verschiedenem Zustande. Martensit, Troostit, Sorbit und Perlit enthalten Carbidgebilden von zunehmender Größe. Martensit und andere kolloidale Dispersionen sind hart, da sie bei sehr feiner Körnung große Oberflächenspannung haben. (Chem. Metallurg. Engineering 26. 54—58. 11/1. 119—23. 18/1. 170—72. 25/1. 201—7. 1/2. 1922, [Oktober 1920.\*] Brooklyn [N. Y.], Uniform Adhesive Co.) ZAP.

**G. Svensen Melbye**, *Über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in Natronlauge*. Vf. läßt vorsichtig  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. in Natronlauge bis zur eintretenden Trübung einfließen, filtriert durch Glaswolle, fällt das in der Lauge gel.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  durch Verdünnen mit W. quantitativ und bestimmt es jodometrisch mit  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$ -n. Thio-sulfatlsg. Die Löslichkeit ist je nach Ausführung der Verss. ganz verschieden; beim Zutropfen der  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. ist sie z. B. von der Tropfengröße abhängig. Daher erhält Vf. im Gegensatz zu H. FISCHER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 40. 40; C. 1904. II. 402) und E. MÜLLER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 54. 418; C. 1907. II. 782) im allgemeinen viel höhere Werte, die er tabellarisch und graphisch zusammengestellt hat. Danach nimmt die Löslichkeit mit der Konz. der lösenden NaOH annähernd linear zu und läßt sich für 2,65—6,60 n. NaOH durch die Gleichung  $[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 0,0450 [\text{NaOH}] - 0,095$  ausdrücken. Für das Ionenprod. erhält Vf. unter der Annahme, daß sich das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in der NaOH als  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  gelöst hat,  $K_1 = 0,9 \cdot 10^{-17}$  bei ca. 22°, während sich für  $\text{H}_2\text{CuO}_3$  der Wert  $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-16}$  ergibt. Aus diesen Werten läßt sich die Löslichkeit des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nur in basischer Lsg. berechnen; in reinem W. dürfte es sich ganz anders verhalten. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 4. Nr. 8. 1—11. 8/6. 1921. [27/10. 1920.\*] Stockholm, Nobelinst. f. physikal. Chem.) DEHN.

**H. C. Burger**, *Röntgenuntersuchung der Trioxyde von Wolfram, Molybdän und deren Hydraten*. Zur Entscheidung der Frage, ob bei wasserhaltigem  $\text{WO}_3$  eine chemische Bindung vorliegt oder eine Absorption von W., bietet ein schnelles und sicheres Mittel die *Unters. mit Röntgenstrahlen*. Die von denjenigen Krystallflächen eines Krystallpulvers, auf die die Röntgenstrahlen unter einem bestimmten, für

Wellenlänge und Fläche charakteristischen Einfallswinkel auftreten, reflektierten Strahlen bilden einen Kegelmantel und zeigen auf einer photographischen Platte konzentrische Kreise. Aus den Durchmessern der Kreise findet man den Reflexionswinkel (vgl. DEBYE und SCHERRER, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1918. 16; C. 1916. II. 1105). Die Formen des  $WO_3$ , die bei genügend hoher Temp. gebildet sind, zeigen keinen Unterschied im Reflexionswinkel, wie verschieden sie auch aussehen. Die auf nassem Wege hergestellten Präparate zeigen ganz andere Werte. Durch Erhitzen verliert der Stoff W. und gibt dann die Reflexion des  $WO_3$ . Die Menge des ausgetriebenen W. stimmt ungefähr mit der Formel  $H_2WO_4$  überein. Dieser Stoff besteht also als selbständige Verb. mit eigener Krystallstruktur. Für die weiße Wolframsäure,  $H_2WO_6$  (?), gibt die Röntgenanalyse die Sicherheit, daß eine von  $WO_3$  und  $H_2WO_4$  unterschiedene Verb. mit einem Krystallbau vorliegt.  $MoO_3$  u.  $H_2MoO_4$  existieren mit verschiedenen Krystallstrukturen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 240—42. 16/5. [28/3.] Eindhoven.) JUNG.

Rudolf Suhrmann, *Rote Grenze und spektrale Verteilung der Lichtelektrizität des Platins in ihrer Abhängigkeit vom Gasgehalt*. Bei der Lichtelektrizität an Metallen spielen die Gase eine doppelte Rolle. Einerseits übt die sich allmählich auflagernde Gasschicht eine Elektronen absorbierende Wrkg. aus, anderseits aber das Einlagern von Gasmolekülen zwischen die Metallatome eine die Elektronenabtrennung fördernde. Da untersucht werden sollte, ob und wie weit sich die langwellige Grenze bei Pt mit dem Gasgehalt verschiebt, so mußte das Metall im besten Vakuum nach u. nach durch Glühen von seiner Gasbeladung befreit u. inzwischen seine scheinbare spezifische Lichtelektrizität für verschiedene Wellenlängen gemessen werden. Die von der wechselnden Intensität der verwendeten Spektrallinien unabhängige Festlegung der roten Grenze verlangte außerdem eine nebenher gehende Best. der Energie des auffallenden Lichtes. Als Lichtquellen dienten eine Hg-Dampf Lampe aus Quarzglas von HERAUS und ein Quarzbrenner von der Quarzlampengesellschaft in Hanau von besonders großer Lichtstärke. Um beurteilen zu können, welche Linien des Hg-Spektrums sich am besten für die lichtelektrischen Messungen eigneten, wurde das gesamte Spektrum zwischen 500 und 216  $\mu\mu$  energetisch ausgewertet.

Zur Korrektur für die verwandte Lichtenergie wurde die Reflexion an der Linse und Quarzplatte bestimmt. Glühen von Pt-Folie im besten Vakuum bewirkt Beseitigung der auf dem Metall adsorbierten Gasschicht, zugleich aber auch des vom Pt absorbierten Gases. Das Zusammenwirken beider in ihren Wrkgg. entgegengesetzten Vorgänge ergibt ein Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit. Glüht man zu Anfang schwach, so ist die Gashaut erst nach mehrmaligem Glühen beseitigt; dabei wird jedesmal zugleich etwas vom adsorbierten Gas ausgetrieben, so daß der entstehende Höchstwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht ganz die Größe des Maximums erreicht, das bei anfänglichem kräftigen Glühen auftritt, bei dem gleich beim ersten Male die hindernde Gashaut fast vollständig verschwindet. Dem Austreiben des Gases ist durch die Glühtemp. eine Grenze gesetzt, so daß, wenn die Pt-Folie genügend oft auf Rotglut erhitzt wurde, selbst zahlreiche weitere Rotglühungen ihren Gasgehalt kaum noch vermindern können, dagegen ein Erhitzen auf Weißglut wieder Gas auszutreiben vermag. Beim ersten Glühen der Elektrode schießt die rote Grenze der Empfindlichkeit auf 260 bis 300  $\mu\mu$  vor, bei weiterem Glühen geht sie allmählich auf 270  $\mu\mu$  zurück. Die rote Grenze muß quantitativ definiert werden als die Wellenlänge, bei welcher etwa die spezifische Lichtintensität weniger als  $\frac{1}{1000}$  des beobachteten Höchstwertes ausmacht. Eine absol. rote Grenze gibt es nicht. Da die bei der Entgasung des Pt eintretende Empfindlichkeitsabnahme umso geringer ist, je kurzwelligeres Licht auf das Metall auffällt, so könnte man annehmen, daß im äußersten Ultraviolett überhaupt keine Verminder-

rung der Empfindlichkeit stattfindet. Daß dieses Gebiet jedoch bei sehr kurzen Wellen liegen muß und eine Verminderung der Empfindlichkeit durch Entgasung auch noch bei  $159 \mu\mu$  eintreten würde, läßt sich aus einer besonderen Versuchsgruppe des Vfs. schließen. Die Entgasungswrkg. hängt weitgehend von der Farbe des Lichtes ab. Während die Lichtelektrizität für die Linie  $265 \mu\mu$  auf 1,8 bzw. 1,7% gesunken ist, hat sie sich für  $217 \mu\mu$  auf 13,5% vermindert. Die Abnahme ist also im langwelligen Gebiet größer als im kurzwelligen. Die Kurve der Abnahmeverhältnisse ist aber im äußersten Teil des untersuchten Ultraviolett so schwach gegen die Wellenlängenabscissenachse geneigt, daß auf eine Verminderung der Empfindlichkeit durch Entgasung auch noch in dem Gebiet des Spektrums zu schließen ist, in dem die reinen Gase lichtelektrisch beeinflußbar sind (180 bis  $120 \mu\mu$ ), daß also merkliche Lichtelektrizität des entgasten Metalles wahrscheinlich erst bei kürzeren Wellenlängen zu erwarten ist. Die Bedeutung der Verss. für die Auffassung des lichtelektrischen Grundprozesses wird auseinandergesetzt. (Ann. der Physik [4] 67. 43—68. 12/4. [13/1.] Dresden, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Paul Scherrer und P. Stoll, *Bestimmung der von Werner abgeleiteten Struktur anorganischer Verbindungen vermittelt Röntgenstrahlen*. Vff. haben die Raumgitter von  $[\text{PdBr}_6]\text{Rb}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$  bestimmt. Die 6 Cl, bzw.  $\text{NH}_3$  sind völlig gleichwertig um Pt, bzw. Ni herum gruppiert. Die Salze sehen aus wie  $\text{CaF}_2$ , nur daß an Stelle von Ca die Radikale  $\text{PtCl}_6$ , bzw.  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$  liegen. Der Abstand von Pt zu Cl läßt sich besonders genau zu 0,17 der Kantenlänge, also  $1,6 \cdot 10^{-8}$  cm festlegen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 319—20. 16/5. [14/3.] Zürich, Techn. Hochschule.) JUNG.

A. Benrath, W. Bücher und H. Eckstein, *Über die Chloroirideate komplexer Metallbasen*. Es wurde die Einw. der Iridiumchlorwasserstoffsäure auf Kobaltiak- und Chromiakverb. geprüft. Die entstandenen Salze wurden identifiziert. Von den beiden *Chloroirideaten von Kobaltiak*, die GIBBS (Journ. f. prakt. Ch. 94. 12) beschreibt, konnte nur das Salz  $6\text{NH}_3\text{CoCl}_2\text{IrCl}_4$  erhalten werden. Die Chloroplateate der Kobaltiak sind fast durchweg feinkristallinisch, einige sind unbeständig, ähnlich verhalten sich die Chloroirideate. In den *Hexamminsalzen* werden fast sämtliche Säurereste durch die  $\text{IrCl}_6$ -Gruppe ersetzt. Salze, in denen noch ein Säurerest unersetzt erhalten bleibt, sind sehr unbeständig. Dadurch sind sie von den Chloroplateaten deutlich unterschieden. Die *Pentamminsalze* geben nur ein einziges Chloroplateat. Die *Hexammin- und Pentamminsalze*, sowie die *Aquosalze* mit 4 oder 5 Mol.  $\text{NH}_3$  sind unl., beständige, gelb bis braun gefärbte Verb. Lauge macht erst nach längerem Kochen  $\text{NH}_3$  frei; alle sind fein- bis mikrokristallinisch, einige zeigen geringen Wassergehalt, der wohl als Adsorptions-, nicht als Krystallw. zu deuten ist, sie zers. sich bei  $150$ — $160^\circ$ . Die *Tetramminsalze* bilden leichter l. Doppelverb., die, mit A. gefällt, gut kristallisierte, oft prächtig goldgelb bis bronzerot gefärbte Salze darstellen. Dabei zeigte es sich, daß die *l,2- oder cis-Salze* kein Krystallw. enthalten, während die *1,6- oder trans-Salze* bis zu 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  binden, sie sind in h. W. zersetzlich. Die Zersetzungstemp. der trockenen Salze liegt zwischen  $105$  u.  $120^\circ$ .

*Hexamminkobaltihexachloroirideat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{IrCl}_6)_3$ , aus Hexamminkobaltichlorid u. Natriumhexachloroirideat in W. bei  $70^\circ$ , ledergelbes, mikrokristallinisches Pulver. — *Hexamminkobaltinitrathexachloroirideat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NO}_3 \cdot \text{IrCl}_6$ , weinrot, samtartig glänzend; Darst. unter Eiskühlung, bei höherer Temp. entsteht einfach *basisches Hexamminkobaltihexachloroirideat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{OH} \cdot \text{IrCl}_6$ , hellbraun, mikrokristallinisch. — *Chloropentamminkobaltihexachloroirideat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{IrCl}_6$ , braun, l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  mit gelber Farbe. — *Aquopentamminkobaltihexachloroirideat*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{IrCl}_6$ , gelbbraunes, mikrokristallinisches Pulver, unl. in k. W., in h. W. l. unter Zers. — *Transdinitrotetramminkobaltihexachloroirideat* tri-

hydrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{IrCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gelber, in Plättchen krystallisierender Nd., l. in W. — *Cis-dinitrotetramminkobaltihexachloroirideat*, ohne Krystallw., gelber Nd., l. in W. — *Cis-dichlorotetramminkobaltihexachloroirideat*,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]_2\text{IrCl}_6$ , gelber Nd., unl. in k., l. in b. W., zers. sich beim Kochen, zerfällt bei  $125^\circ$ . — *Aqonitrotetramminverb.*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_2]\text{IrCl}_6$ , rötlichgelber Nd., bei  $105\text{--}110^\circ$  zersetzlich.

Die Chloroirideate der Chromammoniakverb. gleichen in ihrem Verh. den entsprechenden Kobaltverb. In dem Hexamminchlorid u. -bromid werden sämtliche Säureanionen durch den  $\text{IrCl}_6$ -Rest ersetzt. Zwischenstufen konnten nicht erhalten werden. Im Sulfat und Nitrat gelingt es, die Ersetzung stufenweise vorzunehmen. Die völlig substituierten Salze sind gelb, beständig, die nur teilweise substituierten rotbraun, gehen W., Säuren u. Laugen unbeständig. — *Hexamminchromihexachloroirideat*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{IrCl}_6)_3$ , gelbes Salz, licht- und luftbeständig, zers. sich bei  $180$  bis  $190^\circ$ . — *Hexamminchrominitratverb.*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2\text{NO}_3 \cdot \text{IrCl}_6$ . — *Einfach basische Hexamminchromiverb.*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{OH} \cdot \text{IrCl}_6]$ . — *Hexamminchromisulfatverb.*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{IrCl}_6$ , rotbrauner Nd. — *Chloropentamminchromiverb.*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{IrCl}_6$ . — *Hydrozoaquotetramminchromiverb.*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2 \cdot \text{OH}]\text{IrCl}_6$ , gelber Nd., zers. sich bei  $180^\circ$ . — *Dirhodanatetramminchromiverb.*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{CNS})_2]\text{IrCl}_6$ , ziegelrotes Salz, unl. in W., wird mit  $\text{NaOH}$  schwarz, etwas l. in  $\text{HCl}$  mit roter Farbe. — *Dichloroquotriamminchromiverb.*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{OH}_2\text{Cl}_2]_2\text{IrCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , braunschwarzer Nd., unl. in W., wird mit  $\text{HCl}$  grün. — *Iridiumchlorwasserstoffsäures Nitron*,  $(\text{C}_{25}\text{H}_{10}\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{IrCl}_6$ , aus Natriumchloroirideat und Nitron in Essigsäure, dunkelroter, krystallinischer Nd., spurenweise l. in W., leichter l. in Säuren, F. bei ca.  $190^\circ$  unter Zers. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 347–61. 24/5. [13/3.] Bonn, Univ.) JUNG.

Léon Guillet und Jean Cournot, *Über die Änderung der mechanischen Eigenschaften einiger Metalle und Legierungen bei tiefen Temperaturen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1922. I. 802.) Nachzutragen ist folgendes: Die Elastizität von Al und Duraluminium zeigt mit der Erniedrigung der Temp. keine Abnahme, sondern eher eine geringe Zunahme, so daß die wiederholt beobachtete Brüchigkeit von Al-Fabrikaten, die während des Gebrauchs tiefen Temp. ausgesetzt waren, nicht in der starken Abkühlung ihren Grund hat. Hüttenerzeugnisse, die das gesamte Fe als Ferrit enthalten, erfahren unterhalb  $-80^\circ$  eine erhebliche Zunahme ihrer Härte u. eine noch beträchtlichere Abnahme ihrer Elastizität, die beim elektrolytischen Fe schon bei gewöhnlicher Temp. beginnt und bei  $-80^\circ$  vollständig ist. Perlitische Ni-Stähle zeigen bei tiefen Temp. ebenfalls eine große Brüchigkeit. Von wesentlich geringerem Einfluß auf Härte und Elastizität als der Ferrit ist der Austenit. Am Schluß vergleichen Vff. ihre Versuchsergebnisse mit den von DEWAR u. HADFIELD (Proc. Royal Soc. London 74. 326; C. 1905. I. 662) erhaltenen und stellen fest, daß nach beiden Geschmeidigkeit und Härte der Legierungen sich stets in dem gleichen Sinn ändern, daß aber der Proportionalitätsfaktor der beiden Größen in eigentümlicher Weise mit der Temp. veränderlich ist, daß dagegen zwischen den Änderungen der Streckung (allongement) und der Elastizität in den meisten Fällen kein Zusammenhang besteht. (Rev. de Métallurgie 19. 215–21. April. [4/3.]) BÖTTGER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Ein neues Talkvorkommen in Steiermark*. Talk tritt in Steiermark in verschiedenen Typen auf: man findet ihn im Magnesit, im Serpentin, in graphitischen Schiefen der Grauwackenzone und in krystallinen Schiefen. Das neue V. gehört dem Typus Mautern (in graphitischen Schiefen) an. Es findet sich am Oberbachgraben, der in die Liesing mündet, im Chloritoidschiefer. Die Qualität ist gut; unter ganz reinen weißen Sorten kommt allerdings auch Mittelware vor. Der Gehalt an Fe beträgt  $0,36\%$ , der an  $\text{CaO}$   $0,01\%$ ; auch der Tonerdegehalt

(1,75%) ist gering. Der Abbau erfolgt durch Stollenbetrieb. Das Talklager hat sich wahrscheinlich durch Einw. magnesiahaltiger Lsgg. auf  $\text{SiO}_2$  gebildet. (Montan. Rundsch. 14. 261—62. 16/6. Wien.) ROSENTHAL.

**W. Petrascheck**, *Krystalliner Magnesit in Amerika*. Als Ersatz für den bis dahin verwendeten österreichischen Magnesit wurde im Kriege in Amerika ein im Staate Washington auftretender Magnesit herangezogen, der zwar zu kaustischem Brennen geeignet, als Sintermagnesit aber nicht recht brauchbar ist. Auch in Canada, im Grenvilledistrikt in der Provinz Quebec, tritt Magnesit auf; er findet sich hier in der präcambrischen, aus Paragneisen bestehenden Grenvilleserie. In engem Kontakt mit dem Magnesit treten metamorphosierte Pyroxenite und Serpentin auf. Der Magnesit von Washington zeigt lebhaftere Farben: grau, weiß, schwarz und rot; er kommt zusammen mit Serpentin vor, an der Grenze des Serpentin und des Magnesits findet sich eine Art Ophicalcit. Auch Quarzit kommt zusammen mit Magnesit und Dolomit vor. (Montan. Rundsch. 14. 262—63. 16/6. Leoben.) Ro.

**H. V. Ellsworth und E. Poitevin**, *Camsellit, ein neues Borat aus British Columbia, Canada*. Faseriges, asbestähnliches Mineral von rein weißer Farbe, durch die es sich von dem Chrysotil unterscheidet, mit dem es ebenso wie mit Dolomit innig vergesellschaftet ist. Fundort: Serpentin von Douglas Lake, in dem es Scherungszonen ausfüllt. Seine Zus. entspricht der Formel  $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit geringen Mengen  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; es ist somit dem Sussexit verwandt, der jedoch einen erheblich größeren Gehalt an  $\text{MnO}$  aufweist. Vor dem Lötrohr leicht schm. ohne Aufblähen und Zerblättern. Parallel auslöschend, stark doppelbrechend, wahrscheinlich orthorhombisch.  $\beta$  nicht bestimmbar,  $\alpha = 1,575 \pm 0,005$ ,  $\gamma = 1,649 \pm 0,005$ . Optisch negativ. Benannt nach CHAS. CAMSELL von der Geologischen Landesaufnahme. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. IV. 1—8. Mai 1921.) BÖTTGER.

**Ion P. Voltesti** (übersetzt von Friedrich Trauth), *Grundzüge der Geologie Rumäniens mit besonderer Berücksichtigung der östlichen Karpathen*. Im großen und ganzen kann man den Untergrund Rumäniens in 2 Hauptteile gliedern: in die karpathischen Regionen und in die peripheren Regionen. Die karpathischen Regionen setzen sich zusammen aus den alten Karpathen oder Dacischen Ketten, den Flyschkarpathen und den Subkarpathen. Bei den peripheren Außenregionen sind zu unterscheiden: 1. die podolo-russische Platte, 2. die Nord-Dobrudscha und die Sudeten und die prävolkanische Platte. Vf. gibt einen Überblick über die Stratigraphie der einzelnen tektonischen Struktureinheiten. (Petroleum 18. 533—39. 10/5. 582—89. 20/5. 643—49. 1/6. 691—95. 10/6. 752—61. 20/6. Klausenburg, Wien.) ROSENTHAL.

**A. Cobenzl**, *Ein Kaolinvorkommen bei Neckarsteinach*. (Keram. Rdsch. 30. 202—3. 4/5. Nußloch. — C. 1922. III. 30.) WECKE.

**Richard Lang**, *Bleicherde und Braunkohlenbildung*. Die Fahlfarbigkeit aller Sand- und Tongesteine, die mit den Braunkohlenflözen vergesellschaftet sind, ist eine der Braunkohlenformation eigentümliche Erscheinung. Während man sonst überall gefärbte Sedimente (gelb, braun, rot, grün) findet, sind die Sande und Tone in den im Zusammenhange mit kohligem Substanzen befindlichen Ablagerungen entfärbt. Diese Entfärbung ist nur möglich, wenn der sonst den Gesteinen anhaftende färbende Anteil, Fe und Mn, fehlt, bzw. verschwunden ist. Auch heute entwickeln sich da und dort fahlfarbene Sande und Tone im Zusammenhang mit Torfbildung und zwar immer dann, wenn Hochmoorbildung einsetzt. Man bezeichnet die bleichgefärbten Prodd. als Bleichsande und Bleichtone, oder zusammengefaßt als Bleicherden, die fossilen Vv., soweit sie verfestigt sind, als Bleichsteine. Die Ursache der Bleicherdeb. ist in dem verschiedenartigen Verb. des Humus zu suchen, der entweder in W. I. ist, und dann das W. mehr oder weniger braun färbt oder unl.



bleibt. Im ersteren Falle handelt es sich um Rohhumus oder sauren Humus, in letzterem um Neutralhumus. Die gefärbte Lsg. bezeichnet man als Schwarzwasser. Die Löslichkeit des Humus hängt von der Menge der in ihm vorhandenen Basen, insbesondere des Kalks, ab. Die Schwarzwasser sind O-frei oder doch O-arm; sie wirken in intensivster Weise auf die Gesteine ein, lösen namentlich das Fe aus den Sanden und Tonen heraus und lassen schließlich nur Fe-freie  $\text{SiO}_2$ -Reste oder Kieselsäuretonerdereste übrig. Die tertiären Bleichtone und Bleichsande finden vielseitige technische Verwendung (Glas, Schamotte, Steingut, Flaschen, Porzellan). (Braunkohle 20. 753—59. 4/3. Halle-Saale.) ROSENTHAL.

M. A. Rakusin, *Über die Adsorptionsprozesse in den naphthaführenden Regionen der Erde*. Dieselben können am besten verglichen werden mit den Adsorptionen, welche beim Filtrieren gewisser Materialien durch CHAMBERLANDSche oder ähnliche Filter beobachtet werden. Auch die Gesteine der erdölführenden Gegenden sind porös. Es kommt bei dem Adsorbens weniger auf seine chemische Beschaffenheit als auf seine Oberflächenentw. an. Sind in Erdölfundstätten die Gesteinsarten von amorphem Bau, so erfolgt durch eine irreversible Adsorption eine Bituminisierung des Nebengesteins. Selbst die bitumenreichsten Adsorbate geben ihr Bitumen an  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2$  nicht mehr ab. Bei den natürlichen Asphalten ist keine Adsorption mit dem zugemischtem Sand eingetreten. Deshalb ist hier eine Extraktion mit jenen Lösungsm. möglich. Beim Asphalt wäre wegen seiner zu hohen Viscosität auch eine Adsorption an amorphe Mineralien unmöglich. Daraus folgt, daß in den naphthaführenden Zonen des Erdinnern die Adsorptionsprozesse sich nur in Tiefen abspielen, wo die Viscosität eine Adsorption ermöglicht. Indem in einer tieferen Schicht die Adsorption der bituminisierenden Stoffe erfolgt ist, kann das Erdöl der darüber liegenden Schicht bitumenfrei sein. (Kolloid-Ztschr. 30. 168—76. März 1922. [18/8. 1921.] Petersburg.) LIESEGGANG.

M. A. Rakusin, *Über die Wahrscheinlichkeit der Gegenwirkung zwischen Schwefel und den festen Paraffinen in den erdölführenden Regionen*. Nach den Unterss. des Vf. ist in Gebieten, in denen gleichzeitig paraffinhaltige und paraffinfreie Erdöle auftreten, wie z. B. in Rumänien und in Grosny, der S-Gehalt der paraffinfreien Öle kleiner als der der paraffinhaltigen. Da zur partiellen oder gegebenenfalls totalen Entparaffinierung der natürlichen Erdöle eine Temp. von mindestens 200° gehört, die nur in den Regionen entsprechender Tiefe herrschen kann, während in den höheren und deshalb kälteren Erdschichten die Paraffine vom S unangegriffen bleiben und so Gelegenheit zur Anhäufung in gel. oder sogar krystallinem Zustand finden, müssen Paraffin- und S-Gehalt der Rohöle mit der Lagerungstiefe gleichzeitig abnehmen. (Petroleum 18. 581—82. 20/5. Petersburg.) ROSENTHAL.

Graevell, *Die Konstitution und Struktur der strömenden Wassermasse*. Vf. gibt über Moleküle, Aggregatzustand, Reibungswiderstände, Schlammführung u. dgl. im fließenden W. mathematisch-physikalische Erläuterungen, die sich im Rahmen eines Referats nicht wiedergeben lassen. Das Strömen im offenen Flußlauf vollzieht sich hiernach in spiralförmigen Windungen, die auf die Tiefenrinne — den Stromstrich — als Führungslinie eingestellt sind und die Wasserausgleichung im Profil bewirken. (Wasser 18. 52—54. 15/6.) SPLITTGERBER.

B. A. Johnston und H. V. Ellsworth, *Der Annaheim-Meteorit*. Beschreibung des am 30. Juli 1916 auf einer Wiese nördlich von Annaheim (Saskatchewan) ( $50^\circ 21'$  n. Br.,  $105^\circ 50'$  w. L.) gefundenen Meteoriten, der nach übereinstimmenden Bekundungen am Nachmittag des 21/1. 1914 herabgefallen ist. Die Analyse ergab 91,51% Fe, 7,84% Ni, außerdem geringe Mengen Co, P, S, Cu, Si, C, Cr, sowie Spuren von Mn; Ti, V, Al, Sn fehlten. Beim Behandeln mit 10%ig. HCl löste sich die Grundm. aus Fe, u. den Rückstand bildeten Lamellen einer Fe-Ni-Legierung mit 37,38% Ni u. 60,74% Fe, die außerdem noch Co, Cu u. P enthält. Letzterer

scheint Bestandteil eines Phosphids  $(\text{FeNi})_2\text{P}$  zu sein, welches kleine Krystalle bildet. Daneben scheinen noch andere Phosphide der beiden Metalle sowie von Co und Cu vorhanden zu sein. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 15. Sekt. IV. 69—92. Mal 1921.) BÖTTGER.

## D. Organische Chemie.

André Job und René Reich, *Versuch einer systematischen Ausdehnung der Darstellung von metallorganischen Verbindungen. Anwendung auf das Ferroäthyljodid.* Während MENDELEJEFF die Existenz von Organometallen nur in den Nebengruppen des periodischen Systems voraussah, scheint es jetzt, daß solche Verb. ganz allgemein bei allen Elementen beständig sein können. Die GRIGNARD-Synthese läßt hierbei häufig im Stich, weil die Einw. der Mg-Verb. eine zu energische ist. Vf. finden im Zinkäthyljodid ein Mittel, um das Alkyl an solche Elemente heranzuführen, denen gegenüber das GRIGNARD-Reagens versagt. Ihre Vers. haben sich auf die Elemente *Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W, U, V, Th, die seltenen Erden und Cu* erstreckt.

*Ferroäthyljodid*,  $\text{FeC}_2\text{H}_5\text{J}$ . Eine äth. Lsg. von  $\text{FeJ}_2$ , erhalten durch Schütteln wasserfreier äth. J-Lsg. mit einem Überschuß von reduziertem Fe, wird durch CO, unter Vermeidung von Luftzutritt in eine äth. Lsg. von  $\text{ZnC}_2\text{H}_5\text{J}$  gedrückt. Man kocht 6 Stdn. Die Lsg. enthält dann  $\text{FeC}_2\text{H}_5\text{J}$ :



Ein Beweis dafür, daß kein Zinkalkyl mehr in ihr enthalten ist, liefert das Verb. gegen W., das kein  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , sondern reines  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  abscheidet, während Äthan entweicht:  $\text{FeC}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{FeOHJ}$ . Über Vers., die Fe-Verb. in fester Form zu gewinnen, wird nicht berichtet. Geht man von einer äth.  $\text{FeCl}_2$ -Lsg. aus, so findet mit  $\text{ZnC}_2\text{H}_5\text{J}$  zunächst Red. zu  $\text{FeCl}$ , statt, das dann, wie oben, unter B. von  $\text{FeC}_2\text{H}_5\text{J}$  reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1358—61. 22/5.) R. J. MEYER.

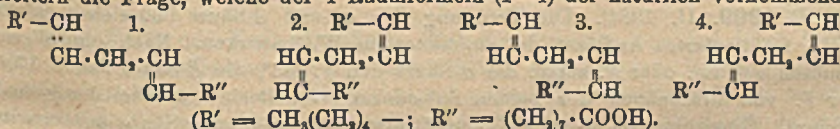
C. S. Marvel und V. L. Gould, *Die Darstellung von Dialkylquecksilberverbindungen mittels Grignards Reagens.* Die B. von Alkylquecksilberhalogeniden erfolgt sehr leicht. Dagegen reagieren diese Verb. mit einem 2. Mol des Alkylmagnesiumhalogenids nur langsam und bei Verwendung eines großen Überschusses desselben. Sowohl  $\text{HgCl}_2$ , als auch  $\text{HgJ}_2$ , liefern gleich gute Ausbeuten an Dialkylquecksilberverb., während mit  $\text{HgCl}$  nicht so gute Resultate erzielt werden. Das bei der Herst. der GRIGNARD-Verb. unumgesetzt gebliebene Mg muß vor dem Zusatz der Hg-Salze entfernt werden. — *Dimethylquecksilber* wurde nach diesem Verf. (Reaktionsdauer 12 Stdn.) in einer Ausbeute von 75% gewonnen.  $\text{Kp}_{740}$  92°. — *Diäthylquecksilber*: Ausbeute 60—63%;  $\text{Kp}_{115}$  97—99°. — *Di-n-propylquecksilber*: Ausbeute 45—51%;  $\text{Kp}_{115}$  81—84°. — *Diisopropylquecksilber*: Ausbeute 60%;  $\text{Kp}_{115}$  119—121°. — *Di-n-butylquecksilber*: Ausbeute 47%;  $\text{Kp}_{115}$  120—123. Aus seiner alkob. Lsg. krystallisiert auf Zusatz von wenig HCl *n-Butylmercurichlorid* vom F. 125°, mit HBr das entsprechende Bromid vom F. 129°. — *Methylquecksilberjodid*, F. 143—143°. — Bei der Einw. von *n-Butylmagnesiumbromid* auf einen Überschuß von  $\text{HgCl}_2$  entsteht ein Gemisch von nahezu gleichen Teilen des *n-Butylmagnesiumchlorids* und *-bromids* von konstantem F. 125,5—26°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 153—57. Januar 1922. [5/8. 1921.] Urbana [Illinois], Univ) OHLE.

Homer Adkins und A. C. Krause, *Die Einwirkung von Aluminiumoxyd, Titanoxyd und Thoriumoxyd auf Essigsäureäthyl- und -propylester.* Die Annahme, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ThO}_2$  in spezifischer Weise die Zers. von Äthylacetat katalysieren (vgl. SABATIER, Die Katalyse in der organischen Chemie), konnten Vf. experimentell nicht bestätigen. Nach Vf. ist für die Wirksamkeit dieser Katalysatoren viel mehr maßgebend die Methode ihrer Bereitung. — Der Verlauf der

Zers. wird nicht bestimmt durch die relative Unbeständigkeit der Salze der Säure oder die des Alkohols. — Es ist wahrscheinlich, daß der Zers. eine Verseifung der Ester vorangeht. — Ein aus dem Hydroxyd dargestellter, ungeglühter Al-Katalysator übt bei 455° eine stark kondensierende Wrkg. auf Aceton aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 385—92. Febr. 1922. [16/11. 1921.] Madison, Wisconsin, Univ.) SONN.

D. Holde und C. Wilke, *Über Erucasäure und deren Anhydrid*. III. Teil. (II. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 35. 186; C. 1922. I. 1330.) Die Verss. zur Darst. reiner *Erucasäure* durch fraktionierte Dest. der Methylester im Vakuum nach GRÜN und JANKO (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 23. 15; C. 1916. I. 1139), über das Bleisalz mit Ä., PAe, Aceton, A., Chlf. und Tetra und durch fraktionierte Fällung mit Pb- und Mg-Acetat führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Dagegen gelang es, aus einer durch Umkrystallisation aus A. vorgereinigten *Erucasäure* durch fraktionierte Fällung mit Li-Acetat zu einer Säure zu gelangen, deren Jodz. und F. für genügende Reinheit sprach. Neuerdings gelang der Firma KAHL-BAUM die Darst. von *Erucasäure* mit dieser Jodz. unter Vermeidung des teuren Li-Acetats. — *Erucasäureanhydrid*, Darst. mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr bei 170°, Abdestillieren des Essigsäureanhydrids und der Essigsäure im Hochvakuum, Ausschütteln der Lsg. in PAe. mit Sodalg. und A., Umkrystallisieren aus A.; F. 46—46,5°, Mol.-Gew. gefunden 670,5 und 666,6; Jodz. (nach HANUS) 76,38 und 76,22;  $n_D^{20} = 1,4561$ . Wird durch sd. W. und Dampf zu *Erucasäure* umgesetzt; wss.  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge greift nicht merklich an; mit  $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. Alkalilsg. hälftige Umsetzung nach der Formel:  $(C_{22}H_{41}O)_2O + C_2H_5O + NaOH = C_{22}H_{41}O_2Na + C_{21}H_{41}O_2C_2H_5$ . Der F. der abgeschiedenen Säure war 33°; alkob. Pyridin wirkt in der Wärme ähnlich; mit verd. HCl keine nennenswerte Zers. Beim Kochen mit absol. A. tritt hälftige Umsetzung in *Erucasäure* und Ester ein. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 289—91. 13/6. [24/4.] JUNG.

Ben. H. Nicolet und Henry L. Cox, *C<sub>18</sub>-Säuren*. III. Vier Tetraoxystearinsäuren, die sich von der *Linolsäure* abkiten, und ihre Bedeutung im Hinblick auf die *Linolsäure* der natürlichen Öle. (II. vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 2122; C. 1922. I. 1067.) Vff. erörtern die Frage, welche der 4 Baumformeln (1—4) der natürlich vorkommenden



(R' =  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4-$ ; R'' =  $(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ ).

*Linolsäure* zuzuschreiben ist. Die Vermutung BEDFORDS (Dissertation, Halle a. S. 1908), daß sie aus einem Gemisch von 2 Stercomeren besteht, wird auch durch die Verss. der Vff. bestätigt. Während nämlich bei der Oxydation der *Linolsäure* mit  $\text{KMnO}_4$  gleichzeitig die beiden bekannten Tetraoxystearinsäuren (*Sativinsäuren*) vom F. 170°, bzw. 153° entstehen, erhält man mittels unterchloriger oder unterbromiger Säure Anlagerungsprodd., die in 2 neue *Sativinsäuren* übergeführt werden können: eine  $\gamma$ -Säure vom F. 144,5° u. eine  $\delta$ -Säure vom F. 135°. Diese Tatsachen gestatten auch eine gewisse Auswahl unter den 6 Kombinationsmöglichkeiten der 2 Stercomeren: A: 1 u. 2, B: 1 u. 3, C: 1 u. 4, D: 2 u. 3, E: 2 u. 4, F: 3 u. 4. Die Paare A u. F sind auszuschließen. Eine weitere Einschränkung dieser Möglichkeiten läßt sich auf Grund folgender Analogieschlüsse vornehmen. Die Br-Additionsprodd. der Öl- u. Elaidinsäure geben bei der Behandlung mit Zn die entsprechenden ungesätt. Säuren ohne Umlagerung zurück. Die natürlich vorkommende *Linolsäure* liefert 2 isomere Tetrabromstearinsäuren, von denen jede mittels Zn unter partieller Umlagerung das ursprüngliche Gemisch der 2 stereomeren *Linolsäuren* regeneriert. Da nur 2 stereomere *Linolsäuren* und nicht 4 entstehen, kann die Umlagerung nur an einer Doppelbindung stattfinden, während die ursprüngliche Konfiguration an der anderen er-

halten bleibt. In Analogie zum Verh. der Bromide der Ölsäure und Elaidinsäure dürfte die letztere die 9,10-Doppelbindung sein. Daraus folgt, daß auch die Kombinationen B und E auszuschließen sind. Berücksichtigt man schließlich, daß von den höheren Fettsäuren der Ölsäurereihe nur die trans-Formen in der Natur vorkommen, so bleibt nur noch die Kombination C übrig, da sich sowohl in 1 wie in 4 die Substituenten der C-Atome 9 und 10 in trans-Stellung zueinander befinden.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Linolensäure-tetrabromids* wurden 200 g der trocknen Fettsäuren aus Baumwollsamöl in 1 l Ligroin bei 0° allmählich mit einem geringen Überschuß von Br versetzt. Die gekochte und filtrierte Flüssigkeit beim Erkalten 88 g reinen Tetrabromids vom F. 113° aus. Durch 24-stdg. Kochen mit Zn und 8%ig. alkoh. HCl und darauffolgender Verseifung des Esters lieferte es die Linolensäure in einer Ausbeute von ca. 97%. — *Dichlordioxy-stearinsäure*. In eine Lsg. von 1 Mol. Linolensäure in 1%ig. NaOH und 2 Mol. NaOCl leitet man solange CO<sub>2</sub> ein, bis eine Probe keine Rk. mehr auf NaOCl gibt. Ein etwaiger Überschuß an Hypochlorit wird mit NaHSO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerstört, und die Säure durch Ausäthern isoliert. Braunes, viscoses Öl, das weder krystallisiert noch unter 10 mm Druck dest. — Die *Dibromdioxy-stearinsäure* wurde wie die entsprechende Chlorverb., jedoch bei 0° dargestellt; sie ist ebenfalls ein braunes, zähes nicht destillierbares Öl. — Das *Tetraoxy-stearinsäure-tetraacetat* konnte aus der Dichlordioxy-stearinsäure nur durch 45-stdg. Kochen mit K-Acetat und Acetanhydrid erhalten werden. Na- und Ag-Acetat gaben negative Resultate. Bei Verwendung der Bromverb. als Ausgangsmaterial geht die Umsetzung schneller vonstatten. Das Tetraacetat ist gleichfalls ein nicht destillierbares Öl. Die Verseifung des Acetates führt nur bei Anwendung von w. wss. NaOH zur Sativinsäure. Ausbeute 12–14%. F. 140–143°. Das Rohprod. wurde nach einmaligem Umkrystallisieren aus W., worin die Säure wl. ist, durch fraktioniertes Auflösen in HCl-haltigem W. in die  $\gamma$ -Säure vom F. 144,5° und die  $\delta$  Säure vom F. 135° zerlegt. Der F. der  $\delta$ -Säure wird durch eine Beimischung von  $\gamma$ -Säure nicht erniedrigt; augenscheinlich bilden sich feste Lsgg. der beiden Säuren. — Die Oxydation der Linolensäure mit KMnO<sub>4</sub> wurde in der üblichen Weise ausgeführt (vgl. ROLLET, Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 410; C. 1909. II. 1984). Die Trennung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure ließ sich ebenfalls durch fraktioniertes Auflösen in angesäuertem W. bewirken. Nach einmaligem Umlösen aus Eg. oder A. zeigte die  $\alpha$ -Säure den F. 153°, die  $\beta$ -Säure den F. 170°. Der F. von Mischungen der beiden Substanzen verhält sich wie bei der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Säure. Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$  Säure\*) einerseits,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Säure andererseits zeigen F.-Erniedrigung und scharfen F., während die beiden noch übrigbleibenden Paare  $\beta$ ,  $\delta$  und  $\alpha$ ,  $\delta$  wohl tiefer, aber unscharf schm. Die Schmelzpunktskurven dieser 6 Mischungen sind im Original angegeben. — Die  $\alpha$ -Sativinsäure erleidet weder beim Kochen mit Eg. und Na-Acetat noch bei der Verseifung des so entstandenen Tetraacetats eine Umlagerung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 144–52. Jan. 1922. [4/8. 1921.] Chicago [Illinois], Univ.) OHLE.

L. I. Smith, *Die Einwirkung von Halogenen auf Acetessigester*. Sorgt man durch gute Lüftung für eine schnelle Entfernung des bei der Einw. von Br-Dampf auf Acetessigester entstehenden HBr, so erhält man ausschließlich den  $\alpha$ -Bromacetessigester. Das Verh. des Br unterscheidet sich also nicht von dem des Cl gegenüber Acetessigester. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 216–17. Januar 1922. [30/11. 1921.] Minneapolis [Minnesota], Univ.) OHLE.

D. H. Brauns, *Krystallinische Chlortetracetylmannose*. Zur Darst. der bis jetzt unbekanntenen krystallinischen Chlortetracetylmannose diente — mit einigen Abänderungen — die Methode, die v. ABLT (Monatshefte f. Chemie 22. 144; C. 1901.

\*) soll wohl heißen:  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren. Der Ref.

I. 1041) für die Gewinnung von Chloracetylglucose anwandte. Es ist wichtig, daß kein Ä. verwandt wird und daß das Reaktionsprod. so vollständig wie möglich von Chlf. befreit ist, wenn man PAe. hinzufügt. — *Chlortetracetylmannose* verhält sich gegenüber  $\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  analog der Bromtriacetylramnose, d. h. es bilden sich mehrere Tetracetylderivv.

Experimentelles. *Chlortetracetylmannose*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{Cl}$ . Eine Lsg. von 15 g  $\beta$ -Pentacetylmannose in 30 cem trockenem Chlf. erwärmt man mit 4 g sublimiertem  $\text{AlCl}_3$  und 9 g  $\text{PCl}_5$  gelinde auf dem Wasserbade. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. wird die grünliche Lsg. abgekühlt und wiederholt mit Eiswasser durchgeschüttelt. — Aus PAe. glänzende Krystalle, F. 81°. — Besitzt bitteren Geschmack. — Sll. in den gewöhnlichen Lösungsmm. mit Ausnahme von W. u. PAe. —  $[\alpha]_D^{20} = +89,50$  (in Chlf.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 401—6. Febr. 1922. [25/11. 1921.] Washington, D. C., Bureau of Chemistry.) SONN.

Jean Goffin und Marguerite Goffin, *Einfluß kolloidaler Metalle auf die alkalische Glykolyse*. Während kolloidales Pt, Mn, Au, Pd wss. Glucoselsg. nicht verändern, wirken sie auf alkal. als starke Katalysatoren. (C. r. soc. de biologie 86. 283—84. 4/2. [28/1.\*] Brüssel, Physiol. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

E. P. Clark, *Eine bewährte Methode zur Darstellung von Raffinose*. 5 kg Baumwollsamemehl werden im Percolator mit W. extrahiert, bis eine Probe des Filtrats nach der Fällung mit basischem Pb-Acetat im 2 dem-Rohr eine geringere Drehung als 1° zeigt, das Filtrat vom Pb-Nd. (12—13 L.) wird nach Entfernung des Pb-Überschusses mit Oxalsäure mit NaOH gegen Lackmus alkal. gemacht, wobei sich Flocken ausscheiden, und aus dem Filtrat davon die Raffinose als Ca-Verb. ausgefällt. Die Zerlegung des Ca-Raffinosats mit  $\text{CO}_2$  wird mittels geeigneter Rührvorrichtung bewerkstelligt. Die hohle Achse des Rührers trägt am unteren Ende eine dreieckige Platte, die gleichfalls hohl und an den Seiten offen ist. Bei einer Tourenzahl von 1500 pro Minute ist das Ca Raffinosat in 4—5 Minuten quantitativ zerlegt. Man filtriert vom  $\text{CaCO}_3$ , dampft das Filtrat bei 60° im Vakuum bis zu einem Zuckergehalt von 70—75% ein und fällt die Raffinose mit A. (Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 210—15. Januar 1922. [17/10. 1921.] Washington, D. C., Bureau of Standards.) OHLE.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Über die Aufnahme von Jod durch Stärke*. Vff. haben die Aufnahme von Jod durch Stärke verschiedener Vorbereitung aus benzolischen J-Lsgg. genau untersucht und geben die gefundenen Werte in zahlreichen Tabellen und Diagrammen an. Sie haben ferner das Verh. der Jodstärke zu Alkali und KJ, die Beziehung zwischen Blaufärbung und Stärkekonz. und das Verschwinden der Färbbarkeit von Stärkelsgg. durch J bei fortschreitender Hydrolyse durch HCl gemessen. In einem Anhang werden Verss. über Spaltung von Stärke durch HCl ohne und mit Zusatz von NaCl u. durch Malzamyase mitgeteilt. Das wesentlichste Ergebnis der Arbeit ist die Kurve für die Aufnahme von J aus Benzollsgg. verschiedener Konz. Dieselbe zeigt die Existenz zweier definierter Jodverb. an, welche unter bestimmten Joddissoziationsdrucken beständig sind. Hiernach läßt sich die Aufnahme von J durch Lsgg. von „löslicher Stärke“ nicht mehr als Adsorption oder B. einer Lsg. von J in Stärke auffassen. Die von MYLIUS analysierte Jodstärke ist eine Verb. von blauer Jodstärke mit HJ. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 9. 1—29. [26/1.] 1921.) POSNER.

Arthur B. Lamb, Charles C. Scallione und Graham Edgar, *Die katalytische Verbrennung von Kohlenoxyd in Wasserstoff*. Vff. haben versucht, ein neues Verf. zur quantitativen Entfernung des CO bei der HABERSCHEN  $\text{NH}_3$ -Synthese auszuarbeiten Als geeignetes Adsorbens erwies sich das „Hopcalit“, ein Gemisch mehrerer Metalloxyde, welches als Katalysator hauptsächlich die Verbrennung des CO begünstigt. Wenn das Gas trocken ist, leidet der Katalysator bei diesem Prozeß sehr wenig,

und es wurde untersucht, wie weit diese Kontaksubstanz bei Ggw. von  $H_2$  ihre Wirksamkeit beibehält. Im allgemeinen werden Substanzen durch CO schon bei niedriger Temp. reduziert als durch  $H_2$ .

Es werden Verss. beschrieben, welche das Verh. von Hopcalit in trockenen und feuchten Gemischen von  $H_2$  und Luft, bezw. von CO und Luft und von CO,  $H_2$  und Luft festlegen sollen.

In einem trockenen Gemenge von 90%  $H_2$  mit 10% Luft erfolgt bei n. Temp. keine Rk.; bei 60–70% beginnt rapide Oxydation des  $H_2$  unter starker Erwärmung des Katalysators. Da Hopcalit CO schon bei gewöhnlicher Temp. oxydiert, konnte aus diesem Vers. auf die Brauchbarkeit der Kontaktmasse zur Reinigung des  $H_2$  von CO geschlossen werden.

In einem trockenen Gemenge von  $H_2$ , CO und Luft erfolgt durch Hopcalit bei n. Temp. lebhafte Oxydation von CO allein. Durch die dabei auftretende Reaktionswärme wird aber die Temp. so erhöht, daß auch  $H_2$  sich zu oxydieren beginnt; es darf daher die CO-Konz. nicht über 1% betragen.

Da das zu reinigende Wassergas stets sehr viel W. enthält, wurde das Verh. des Katalysators in einem feuchten Gemisch von  $H_2$  und Luft untersucht und gefunden, daß hier bis zu 125° keine merkliche Verbrennung von  $H_2$  stattfindet.

Bei der Unters. der Temp.-Abhängigkeit der Rk.  $CO + O = CO_2$  wurde gefunden, daß zwischen 90 und 100° CO quantitativ oxydiert wird; somit besteht ein Temp.-Intervall von über 20° zwischen den Temp., bei welchen  $H_2$  bezw. CO verbrennen, und eine Wegoxydation des CO ohne Anteilnahme des  $H_2$  ist möglich. Nun war noch die Frage zu klären, ob auch in einer Mischung von  $H_2$  und CO diese vorzugsweise Verbrennung des CO statt hat. Hier zeigte sich wie in trockenen Gasen, daß die Konz. des CO im Gemenge 1% nicht überschreiten darf, da sonst infolge der entwickelten Rk. Wärme die Oxydations-Temp. des  $H_2$  überschritten wird. Zur Durchführung dieser Verss. wurde zunächst eine Methode zur Best. von CO in  $H_2$  ausgearbeitet, um die nicht oxydierte CO-Menge zu bestimmen. Da in den vorhergegangenen Verss. festgestellt war, daß in trockenen Gasen, CO durch Hopcalit quantitativ oxydiert wird, wurden die Gase getrocknet und dann das enthaltene CO auf diesem Wege bestimmt. Nun untersuchten Vf. noch den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Wirksamkeit des Katalysators. Die Durchströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches durch das Rohr, welches das Hopcalit enthält, beeinflußt die Wirksamkeit in dem Sinn, daß bei konstant gehaltener Temp. steigende Durchströmungsgeschwindigkeit den Effekt vermindert. Als die günstigste CO-Konz. stellte sich der Wert 0,5% heraus. Der Katalysator besitzt auch beträchtliche Unempfindlichkeit gegen Vergiftungen, ein Zusatz von  $H_2S$  zum Gasgemisch setzte seine Wirksamkeit nur sehr langsam herab. Weitere Verss. wurden angestellt über die Selbsterhitzung des Katalysators bei hohen CO-Konz. und gefunden, daß diese bei steigender Durchströmungsgeschwindigkeit infolge wachsender Wärmeabfuhr abnimmt. Auf Grund aller dieser Verss. lassen sich die günstigsten Bedingungen für die Reinigung von Wasser- und Generatorgas in technischen Betrieben durch Hopcalit angeben. Mit Hilfe zweier Katalysatorrohre, welche auf einer Temp. von 85° bezw. 90–99° gehalten werden, läßt sich aus Mischungen, die nicht mehr als 0,5% CO enthalten, letzteres quantitativ entfernen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 738–57. April [16/1.] Cambridge [Massachusetts].) MARK.

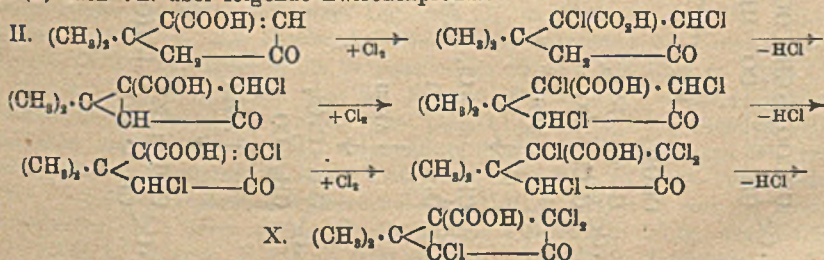
Ernst Mohr, *Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle*. Vf. beschreibt an der Hand von Zeichnungen zwei von ihm gefundene vollkommen spannungsfreie Cycloheptanmodelle. Der Aufbau derselben kommt auf die Lsg. der geometrischen Aufgabe hinaus, gleichseitige und gleichwinkelige Raumsiebenecke zu konstruieren, in denen jeder Winkel gleich dem Oktaederflächenwinkel  $\alpha = 2 \cdot \arctan \sqrt{2} =$



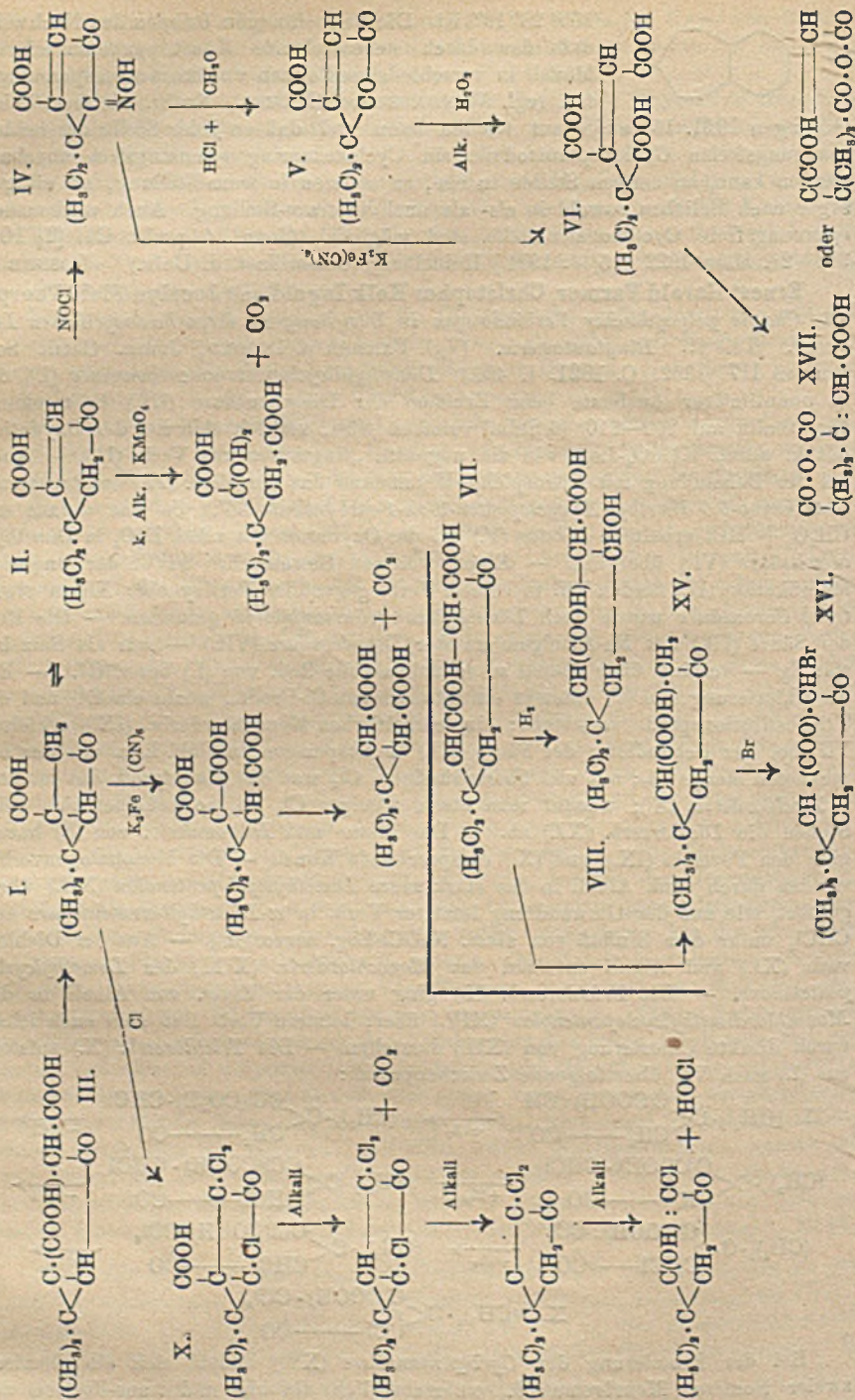
109° 28' 16'' ist. Die Betrachtungen bringen den Nachweis, daß das durch nebenstehende Konst. gekennzeichnete Modell in verschiedenen Formen vollkommen spannungsfrei (vgl. WINDAUS und HÜCKEL, Nachr. K. Ges. Wiss.

Göttingen 1921. 15) aufgebaut werden kann und daß an jeder Stelle der beiden spannungsfreien Cycloheptanmodelle ein Cyclohexanring spannungsfrei angebaut werden kann, an einigen Stellen in cis-, an anderen in trans-Stellung, an einigen sogar nach Belieben sowohl in cis- als auch in trans-Stellung. Auch vollkommen spannungsfreie Cyclononanmodelle sind möglich. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 316—28. März 1922. [15/11. 1921.] Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**Ernest Harold Farmer, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe,** *Die Chemie polycyclischer Verbindungen in Beziehung zu ihren homocyclischen Isomeren.* Teil II. *Ringtautomerie.* (Vgl. FARMER u. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 117. 1362; C. 1921. I. 490.) *Dimethyldicyclopentanocarbonsäure* (I.), die in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen der Dicarbonsäure (III.) in trockenem Naphthalin auf 200—210° (6 Stdn.) erhalten wird, verhielt sich bei der Oxydation mit k. alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wie die ungesätt. „ringtautomere“ Verb. (II.). — Auch bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid entstand das der Verb. (II.) entsprechende 4-Oximino-5,5-dimethyl- $\Delta^1$ -cyclopenten-3-on-1-carbonsäure (IV.), da das daraus mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$  erhaltene Diketon (V.) bei der Oxydation mit alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in *Dimethylaconitsäure* (VI.) überging. — Einen weiteren Beweis für das V. der ungesätt. Modifikation (II.) fanden Vf. in seinem Verh. gegenüber Ferricyanid: Neben etwas *trans*-Caronsäure wurde auch *Dimethylaconitsäureanhydrid* gefunden. — Die Red. der Säure (III.) mit Na-Amalgam zu der *Dihydrosäure* (VII.) — nur als Salz beständig — verläuft über 20-mal so schnell als die Red. von (I.) bezw. (II.). — Bei der Chlorierung von (I.) entsteht ein Gemisch von Cl-Prod., worin ein Di- und ein Trisubstitutionsprod. vorwiegen; ein einheitliches Monochlorderiv. (IX.) erhielten Vf. bei der Behandlung der Säure (III.) in Suspension in Chlf.-Lsg. mit der berechneten Menge  $\text{Cl}_2$ ; mit viel überschüssigem  $\text{Cl}_2$  war das Hauptprod. das leichter l. *Trichlorderiv.* (X.); wendet man etwas weniger  $\text{Cl}_2$  an, so scheidet sich beim Stehen die *Dichlorverb.* (XI.) ab. — Das *Mono-* und *Dibromderiv.* von (I.) haben eine den Formeln (IX.) und (X.) entsprechende Konst. — Die Monohalogenverbb. wurden durch verd. Alkali in das stark saure *Dimethylcyclopentenolon* (XII.) übergeführt, wie aus der Umwandlung letzterer Verb. in  $\alpha$ -*Dimethylbernsteinsäure* und  $\text{CHCl}_3$  unter dem Einfluß von alkal.  $\text{NaOCl}$ -Lsg. hervorging. — Aus der Dichlorverb. (XI.) und Alkali entstand das *Monochlorderiv.* (XIII.) des *Dimethylcyclopentenolons*. — Die *Trichlorverb.* (X.) ging unter der Einw. von Alkali in das *Monochlor*dimethylcyclopentenolon (XIV.) über; letztere Verb. ließ sich auch leicht durch direkte Chlorierung von (XII.) darstellen. — Die *Trichlorverb.* (X.) entsteht aus (I.) nach Vf. über folgende Zwischenprodd.:

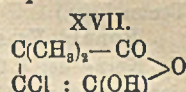
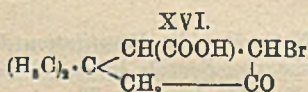
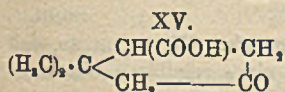
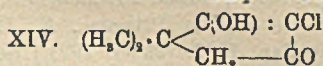
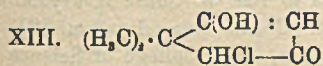
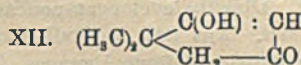
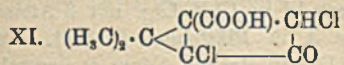
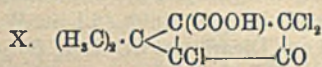
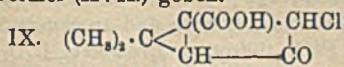


Bei der Bromierung der *Cyclopentansäure* (XV.) bildete sich ein Gemisch zweier isomerer *Monobromverbb.*, wahrscheinlich die cis- und trans-Formen der





Verb. XVI. — Die bei der Behandlung von (XIII.) mit NaOCl entstehende *Chlor-dimethylbernsteinsäure* schied sich aus konz. HCl in Form des *Anhydrids* aus, dem Vff. Formel (XVII.) geben.



Experimentelles. *4-Oximino-5,5-dimethyl-Δ<sup>1</sup>-cyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. In eine Suspension von Verb. I. bezw. II. in trockenem Chlf. leitet man bei -10 bis -8° trocknes NOCl, bis das Lösungsm. gesätt. ist, und läßt dann 4 Stdn., schließlich bei Zimmertemp., stehen. — Aus sd W. gelbe Prismen, die sich bei 200—205° schwärzen und bei 205° rasch zers. — *5,5-Dimethyl-Δ<sup>1</sup>-cyclopentan-3,4-dion-1-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub> (V.). Man erwärmt die Oximinoverb. mit 40%ig. CH<sub>2</sub>O und konz. HCl einige Minuten u. äthert die abgekühlte Lsg. aus. — Kommt in einer roten u. einer orangen Modifikation vor; die bläulichrote Form erhält man am besten beim Abkühlen einer h. konz. Lsg. in Bzl., die orange Form beim Verdunsten einer bei Zimmertemp. gesätt. Lsg. in Bzl. — Beide bilden abgefachte Prismen; F. der roten Form bei 145°; die orange Form geht bei etwa 117° in die rote über. — *α,α-Dimethylaconitsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (VI.). B. aus Diketon in sodaalkal. Lsg. bei der Behandlung mit 1.7%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temp.; nach dem Ansäuern mit Ä. ausgeschüttelt. — Aus Ä. + P. mikrokristallin, F. 138° unter Entw. von Wasserdampf. — Die Säure wird durch KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in Dimethylmalonsäure und Oxalsäure gespalten; beim Erhitzen mit wenig W. auf 180° entsteht aus ihr die *Tetraconsäure (Dimethylitaconsäure)*. — *Anhydro-α,α-dimethylaconitsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub> (XVII.). Scheidet sich beim Abkühlen der h. Lsg. der Säure in Bzl. aus. Nadeln, F. 148°; sie enthalten Krystallbenzol. — *5,5-Dimethyldicyclopentan-3-ol-1,2-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (VIII.). Durch Red. mit Na-Amalgam unter beständigem Durchleiten von CO<sub>2</sub>. — Aus W. umkristallisiert, F. 206°. — *2-Brom-5,5-dimethyldicyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Br. Mit 2 Atomen Br in Chlf.-Lsg. — Aus Bzl. oder aus Eg. + W. derbe Nadeln oder Blättchen, F. 154—155°. — *2,4-Dibrom-5,5-dimethyldicyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>. Mit 4 Atomen Br. — Glänzende Blättchen, F. 164°. — *2-Chlor-5,5-dimethyldicyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl (IX.). Man leitet Cl<sub>2</sub> durch eine Suspension der Säure (III.) in Chlf.; beim Schütteln der Säure mit einer Lsg. von Cl<sub>2</sub> in Chlf. — Aus Bzl. dünne Prismen, F. 183°. — *2,4-Dichlor-5,5-dimethyldicyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (XI.). Man leitet in die Suspension der Säure (I.) in Chlf. so lange Cl<sub>2</sub> ein, bis klare Lsg. eingetreten. Aus Bzl. Prismen, F. 173—174°. — *2,2,4-Trichlor-5,5-dimethyldicyclopentan-3-on-1-carbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> (X.). 3 Stdn., nachdem beim Durchleiten von Cl<sub>2</sub> die in Chlf. suspendierte Säure in Lsg. gegangen ist, verdunstet man das Lösungsm. in einem Luftstrom. Aus PAe. (Kp. 60—70°) Tafeln, F. 127°. — *5,5-Dimethyl-Δ<sup>1</sup>-cyclopentan-1-ol-3-on*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (XII.). B. aus der Monobromverb. (vgl. IX.) durch 2-stdg. Erwärmen mit 4 Molekülen 5%ig. wss. KOH-Lsg. — Aus Ä. Prismen, F. 97°. — Gibt mit wss.-alkoh. FeCl<sub>3</sub> Rotfärbung. — Ll. in h. W., Bzl. u. Ä. — *4-Chlor-5,5-dimethyl-Δ<sup>1</sup>-cyclopentan-1-ol-3-on*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (XIII.). Aus Ä. + P. bei 0° Prismen, F. 122°. Gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine intensive Rotfärbung.

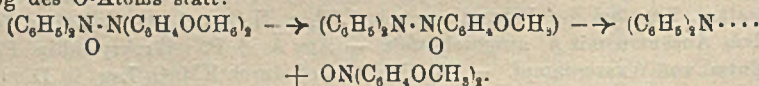
l. in den organischen Lösungsm. mit Ausnahme von PAe. u. in W. — 2-Chlor-5,5-dimethyl- $\Delta^1$ -cyclopenten-1-ol-3-on,  $C_7H_8O_2Cl$  (XIV). Aus sd. W. Nadeln, F. 213°. — Chlor- $\alpha$ -dimethylbernstensäurehydroxyanhydrid,  $C_6H_7O_3Cl$  (XVII) Grobkrystallinisches Pulver, F. 140°. l. in W., Bzl., Chlf., Essigester und trockenem Ä. — Macht aus Dicarbonat  $CO_2$  frei; färbt sich mit  $FeCl_3$  tiefrot. — Bromverb.,  $C_8H_{11}O_3Br$  (XVI). Dimethyleclopentanocarbonsäure wurde in Chlf.-Lsg. mit 2 Atomen Br behandelt. Aus Bzl. krystallisiert die Säure A in Blättchen, F. 170°. Aus W. umkrystallisiert, dünne Prismen, F. 175°. — Die in Bzl. l. Säure B krystallisiert aus W. in derben Prismen, F. 125°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 128 bis 159. Jan. 1922. [23/11. 1921.] South Kensington, Imp College of Science and Technology.)

SONN.

Ronald Fraser, Notiz über die Konstitution des Benzols. Vf. nimmt an, daß die Kerne der 6 C-Atome des Benzols in den 6 Ecken eines regulären Oktaeders sich befinden. Unter Zuhilfenahme der Theorie von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 868; C. 1919. III. 742), wonach 2 Elektronen, die 2 Oktets gemeinsam angehören, einer „Bindung“ entsprechen, erhält Vf. ein Bild des Benzolmoleküls. An Hand der Photographie eines von ihm konstruierten Modells erörtert er seine Hypothese näher. (Journ. Chem. Soc. London 121. 188—96. Jan. 1922. [6/12. 1921.] Aberdeen, Univ.)

SONN.

Heinrich Wieland und Fritz Kögl, Über organische Radikale mit vierwertigem Stickstoff. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 210; C. 1920. I. 500.) Es wurde untersucht, ob man durch Kombination von Diarylstickstoff mit Diarylstickstoffoxyden zu beständigen Verb. kommt, welche als organische Analoga von  $N_2O_3$  aufzufassen wären, und gefunden, daß mau aus Diphenylstickstoffoxyd und Di-*p*-anisylstickstoff das Di-*p*-anisylstickstoffoxyd erhält. Dabei findet eine Wanderung des O-Atoms statt:

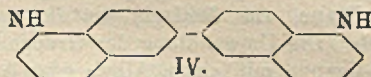
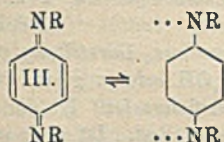
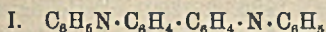


Als ungleich substituiertes Prod. wurde das *p*-Tolylphenylstickstoffoxyd dargestellt. Ein Vers., durch Vereinigung von *p*-Nitrosodimethylanilin und Phenylmagnesiumbromid ein Hydroxylamin  $(H_2C)_2NC_6H_4 \cdot (C_6H_5)NOH$  zu synthetisieren, schlug fehl. Hierauf wurde die Addition von NO an nitrosodisulfonsaures Na untersucht und gefunden, daß hierbei die Farbe unter  $HNO_3$ -Bildung sofort verschwindet, wenn die Lsg. sauer ist. Durch Phenylhydrazin wird dieses Salz zu Hydroxylamindisulfonat reduziert. — Di-*p*-Tolylnitramin  $(H_3CC_6H_5)_2NNO$  hellgelbe Nadeln; F. 93° wird mit Pd und  $H_2$  zum Di-*p*-tolylamin  $(H_3C \cdot C_6H_4)_2NH_2$  reduziert. — Diphenylstickstoffoxyd und Tetra-*p*-anisylhydrazin wurden in a. und bz. Lsg. zusammengebracht. Nach 12 Std. haben sich reichlich rote Schuppen von Di-*p*-anisylstickstoffoxyd abgesetzt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1798—1803. 17/6. [6/4.] München, Techn. Hochschule.)

MARK.

Heinrich Wieland und Albert Wecker, Über eine neue Klasse tertiärer aromatischer Hydrazine. XXV. Abhandlung über Hydrazine. (XXIV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1236; C. 1920. III. 887. Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1776; C. 1921. III. 1346.) Symmetrisches *N-N'*-Diphenylbenzidin wird durch Oxydation mit AgO oder PbO, zunächst zu einem Körper mit 2 zweiwertigen N-Atomen dehydriert, der sich erst später zum Hydrazin polymerisiert. Diese Hydrazine lassen sich durch Zn-Staub und Eg. wieder zu Benzidin reduzieren und erweisen sich als Abkömmlinge des Tetraphenylhydrazins dadurch, daß sie in Lsg. gleich in gefärbte „Semimere“ dissoziieren. NO ist auch hier ein geeignetes Reagens u. wird unter B. von Bisnitrosaminen addiert. Die neuen Radikale (I.) sind mit Diphenochinondiimin (II.) isomer, welch letztere ebenfalls NO und auch Triphenylmethyl

addieren, so daß man am ehesten ein Gleichgewicht von der Art der Formel (III.) vermuten wird. Ganz ähnlich wie diese Diarylbenzidine verhält sich auch bei der Dehydrierung, die aus dem Hydrazin des Tetrahydrochinolins erhaltliche Base von der Konstitution (IV.). Auch hier erhält man bei der Dehydrierung ein in braun-



rote Radikale dissoziierendes Bis-hydrazin. — *Bishydrazin* aus *N,N'*-Diphenylbenzidin (*Bis-diphenyldibiphenylenhydrazin*),  $C_{48}H_{50}N_4$ . Ll. in Pyridin, wl. in Bzl. Chlf. fluoresziert in Lsg. blau; dissoziiert erst in siedendem Xylol mit braunroter Farbe. Zers. sich bei längerem Kochen. Anlagerung von NO führt zum *Bis-nitrosamin*,  $C_{24}H_{25}N_4O_2$ , F. 158—160°. Ll. in Pyridin, unl. in A. und Ä. — *N,N'*-Dip-tolylbenzidin,  $C_{16}H_{24}N_2$ . Aus Toluol, F. 233°. Das daraus erhaltliche Bishydrazin ist amorph, F. 205°, unscharf. Dissoziiert in Toluol mit intensiv rotbrauner Farbe. NO-Anlagerung führt zum *Bis-nitrosamin*,  $C_{20}H_{23}N_4O_2$ , F. 189—195° unter Zers. — *Bis-di-p-anisylidibiphenylenhydrazin*,  $C_{68}H_{44}O_4N_4$ , dissoziiert schon in einer erwärmten Bzl.-Lsg. in grüner Farbe, F. 200° unscharf. Lagert NO an zum *Bis-nitrosamin*,  $C_{16}H_{17}N_4O_4$ . — *N,N'*-Bis-[*p*-Chlorphenyl]-benzidin,  $C_{24}H_{18}N_2Cl_2$ , F. 205°. Hydrazin hiervon F. 230° unscharf; in sd. Toluol braunrot; addiert NO. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1804—15. 17/6. [6/4] 1922. München, Techn. Hochschule.) MARK.

L. Charles Raiford, *Die Nitrierung halogenierter Phenole*. Bei der Nitrierung von *Dibrom-o-kresol* in Eg. bei 18° mit  $KNO_3$  entstehen 2 Isomere, das *2-Nitro-4-brom-o-kresol* vom F. 90—91° und *2-Brom-4-nitro-o-kresol* vom F. 120° unter Zers. (Vgl. UPSON, Amer. Chem. Journ. 32. 13; C. 1904. II. 698 und ZINCKE und HEDENSTRÖM, LIEBIGS Ann. 350. 269; C. 1907. I. 804). Die Trennung der beiden Kresole wurde durch Lösen des Rohprod. vom F. 72—79° in w. Chlf. bewirkt, aus dem auf Zusatz von 4 Volumen Lg. die *p*-Nitroverb. krystallisiert; nach mehrmaligem Umlösen aus Bzl. durchscheinende citronengelbe, rhombische Krystalle, die an der Luft nach längerem Stehen opak werden und zerfallen. L. in den gebräuchlichen organischen Lösungsm. Es ist augenscheinlich identisch mit den von AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3160; C. 1906. II. 1318) und ROBERTSON (Journ. Chem. Soc. London 93. 788; C. 1908. I. 2035) erhaltenen Prodd. — *2-Oxy-3-brom-5-aminotoluol*,  $C_6H_3(CH_3)(OH)^2Br^2(NH_2)^2$ , aus der vorstehenden *p*-Nitroverb. durch Red. mit  $SnCl_2$  und HCl. Aus Lg. rötliche Platten vom F. 144° unter Schwärzung. Das Chlorhydrat ist ll. in W. und A. — *2-Brom-4-acetyl-amino-6-methylphenylacetat*,  $C_8H_7(OCOCH_3)Br(NHCOCH_3)(CH_3)$ , aus Essigester Prismen vom F. 169—170°. Bei der Verseifung durch Alkalien in der Kälte liefert es *2-Oxy-3-brom-5-acetylaminotoluol*,  $C_6H_3(CH_3)(OH)Br(NHCOCH_3)$ , aus Bzl. Nadeln vom F. 154—155°. — Das Chlorhydrat des *2-Oxy-3-brom-5-aminotoluols* wird von  $FeCl_3$  in der Kälte zu *6-Brom-2-methyl-1,4-benzochinon* vom F. 95° oxydiert, das sich mit  $SO_2$  leicht zum entsprechenden Hydrochinon reduzieren läßt. Aus seiner h. Lsg. in Bzl. mit 2 Volumen Lg. gefällt bildet es fast farblose Blättchen vom F. 117°. Das Acetat krystallisiert aus Lg. in flachen Rhomboedern vom F. 79°. — *2-Amino-4-brom-6-methylphenol*,  $C_6H_3(OH)(NH_2)^2Br^2(CH_3)^2$ , durch Red. von *2-Nitro-4-brom-o-kresol* mit  $SnCl_2$  und HCl; aus verd. A. umgelöst schm. es bei 113°. Sein Chlorhydrat ist zum Unterschied von dem *p* Isomeren in W. wl. — *2-Acetyl-amino-4-brom-6-methylphenylacetat*,  $C_8H_7(OCOCH_3)(NHCOCH_3)Br(CH_3)$ , aus A. lange seidenglanzende Nadeln vom F. 199—200°. Ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsm.; in

kaustischen Alkalien löst es sich langsam unter Abspaltung der am O haftenden Acetylgruppe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 158–65. Januar 1922. [8/8. 1921.] Iowa City, Univ.)

OHLE.

E. H. Volwiler und E. B. Vliet, *Darstellung und Hydrolyse einiger Benzylester*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1674; C. 1922. I. 1290.) Berichtigung einiger Druckfehler des Originals. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 217. Januar 1922. [30/11. 1921.] Chicago [Illinois.]

Redaktion.

G. Blanc, *Die Reaktion von Bouveault und Blanc zur Darstellung primärer Alkohole*. Die Umwandlung der Gruppe COOR in  $\text{CH}_2\text{OH}$  erfolgt glatt, wenn die COOH-Gruppe mit einem Alkyl- oder Aralkylrest esterifiziert ist. Ist die COOH-Gruppe direkt an den Kern gebunden, so erfolgt keine Red. Ist aber im Kern ein elektronegativer Rest substituiert, so ergibt sich eine glatte Rk., so z. B. gelang die Darst. von Anisalkohol aus Anissäureäthylester. Aus Salicylsäureester wurde dagegen nicht Saligenin erhalten. Die Rk. verläuft komplizierter. — Manchmal entsteht neben dem Alkohol der Äther, so z. B. aus Phenylessigester mit Na u. A. der Äthylphenyläthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , der wegen seines unangenehmen Geruchs bei der Darst. von Phenyläthylalkohol störend wirkt. — In vielen Fällen ist es besser, ein höhermolekulares Alkyl zur Esterifizierung zu verwenden. So geben die Amylester bessere Resultate als die Äthylester. — Undecylensäure gibt keinen Undecylenalkohol. (Amer. Perfumer 17. 57. April.)

C. H. Milligan und E. Emmet Reid, *Die Übertragung von Wasserstoff von einem Alkohol auf einen Aldehyd*. Die Red. von Heptaldehyd, Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Citronellal zu den entsprechenden Alkoholen wurde dadurch bewirkt, daß man die Dämpfe eines Gemisches des Aldehyds mit 2–3 Äquivalenten A. bei 300–380° über einen Cer-Katalysator leitete, der durch Zers. von Cernitrat — auf Asbestmehl eingetrocknet — bei 180° in Ggw. von A. hergestellt wurde. Der so bereitete Katalysator ist beträchtlich wirksamer, als wenn er bei höherer Temp. ohne A. hergestellt wird. Er führt z. B. ein äquimolekulares Gemisch von Eg. u. A. bei 260° zu 64% in Essigester über. — Die Red. der Aldehyde ist jedoch nicht quantitativ und kommt bald zum Stillstand infolge einer Katalysatorvergiftung durch Aldehydharze. — Phenylacetaldehyd gab bei 330° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 220 ccm pro Minute 20% Phenyläthylalkohol. Benzaldehyd lieferte noch geringere Ausbeuten. Beim Zimtaldehyd und Citral versagte die Methode völlig. Dagegen wurden beim Heptaldehyd recht gute Resultate erhalten; bei 350–370° und langsamer Strömungsgeschwindigkeit (ca. 100 ccm/Minute) wurde fast der gesamte Aldehyd umgesetzt. Citronellal lieferte 50% des entsprechenden Alkohols. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 202–205. Januar 1922. [30/9. 1921.] Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Univ.)

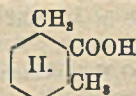
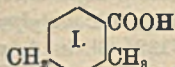
OHLE.

F. Manthner, *Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganischen Verbindungen*. Vf. hat den Verlauf der Rk. zwischen aromatischen Säurechloriden und gemischten zinkorganischen Verb. untersucht. Die Ausbeuten hängen sehr von der Reaktionsfähigkeit der Säurechloride ab. Sie betragen bei Verwendung der 3 Toluylsäurechloride 40–50%, bei den Methylätherkresotinsäurechloriden 60–70%, beim Anissäurechlorid 25%. Vf. versuchte dann die Synthese des Divarindimethyläthers. Das Divarin soll 3,5-Dioxypropylbenzol sein. Der Methyläther wurde aus Methyläther-m-dioxybenzoylchlorid mit Zn-Äthyljodid und Red. des entstandenen Ketons nach CLEMMENSEN erhalten, konnte aber noch nicht identifiziert werden, weil der Divarindimethyläther noch nicht bekannt ist.

Versuche. Äthyl-o-tolyketon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , Zn-Cu-Paar, etwas Essigester und J in Toluol und Umsetzung der entetandenen zinkorganischen Verb. mit o-Toluylsäurechlorid in Toluol. Kp. 219–220°. — Methyl-m-tolyketon (m-Aceto-toluol),  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ , Kp. 220°. — Äthyl-p-tolyketon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , Kp. 238–239°. — 1-Methyl-

2-methoxy-3-benzoylchlorid, farblose Krystalle von niedrigem F., Kp.<sub>17</sub> 121—122°. — 1-Methyl-2-methoxyphenyl-3-äthylketon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>12</sub> 122°. — 1-Methyl-3-methoxy-4-benzoylchlorid, Kp.<sub>18</sub> 153—154°, in Eis Krystalle. — 1-Methyl-3-methoxyphenyl-4-äthylketon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>14</sub> 147°. — 1-Methyl-4-methoxy-3-benzoylchlorid, Kp.<sub>14</sub> 146 bis 147°, in Eis Krystalle. — 1-Methyl-4-methoxyphenyl-3-äthylketon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>18</sub> 142—143°. — *p*-Acetylanisol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. — 3,5-Dimethoxyphenyläthylketon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>17</sub> 168—170°, liefert beim Kochen mit Zn und verd. HCl 3,5-Dimethoxypropylbenzol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 126—127°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 391—96. März 1922. [21/12. 1921.] Budapest, Chem. Inst. d. Univ.) POSNEB.

Robert E. Wilson und Everett W. Fuller, Die Reaktionen von Phosgen mit Benzol und *m*-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Phosgen u. Bzl. reagieren in Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> unter B. von Benzoylchlorid und Benzophenon, wobei intermediär eine Verb. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl : AlCl<sub>3</sub> entsteht, welche bei der Hydrolyse Benzoesäure liefert. Die Verb. reagiert jedoch sofort mit weiterem Bzl. zu Benzophenon. Zur Ausführung der Rk. läßt man eine abgewogene Menge COCl<sub>2</sub> von Bzl. absorbieren, kühlt in NaCl-Eismischung, trägt AlCl<sub>3</sub> ein u. läßt in der Kältemischung 12—15 Stdn. stehen. Eingießen in Eiswasser, ausgeschiedenes Gemisch von Benzophenon, Benzoylchlorid u. Bzl. mit NaOH schütteln, restierendes Öl in Bzl. und Benzophenon fraktionieren. Die alkal. Ausschüttelung läßt sich durch Ansäuern auf Benzoesäure verarbeiten, gebildet durch Hydrolyse des Benzoylchlorids. An Tabellen u. Kurven wird der Einfluß von Temp, Druck, Mischungsverhältnis auf die Ausbeute gezeigt. AlCl<sub>3</sub> läßt sich durch andere Katalysatoren in dieser Rk. nicht ersetzen. Arbeitet man in Verdünnung mit CS<sub>2</sub>, so wird mehr Benzoylchlorid bzw. Benzoesäure gebildet, auch hat man dabei die Möglichkeit, durch Verringerung des Benzolzusatzes die in CS<sub>2</sub> wl. Al-Verb. zu isolieren. — COCl<sub>2</sub> und *m*-Xylol reagieren in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> unter B. von *Di-m*-Xylolketon Öl vom Kp. 345—348°. Durch Schmelzen mit NaOH wurde in der Hauptsache die Säure I, F. 126° erhalten, deren Amid F. 179° hatte. In geringer Ausbeute entstand die Säure II., F. 97—99°. Das Keton enthält somit 2 Methylgruppen in



o-Stellung zur Carbonylgruppe. Es läßt sich nur sehr schwer oxydieren, die n. Oxydationsmittel sind ohne Einfluß, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. CrO<sub>3</sub> in Eg. wirken zers., HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geben Nitroprod. Erhitzen mit HNO<sub>3</sub> am Rückfluß ergab eine pastöse M., deren Ca-Salz 1 Mol. CaO auf 2 Mol. Keton enthielt. Die Oxydation findet somit an nur je einer Methylgruppe statt. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 406—9. Mai 1922. [6/9. 1920.\*] Cambridge [Mass.], Technol. Inst.) GRI.

K. Brand und H. Collischonn, Über Pyrogalloldimethyläther-1,3. I. Mitteilung. Vf. haben zunächst die Nitroverb. des Pyrogalloldimethyläthers-1,3 untersucht. Zu diesem Zweck sollte die freie OH-Gruppe durch Acetylierung geschützt werden. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstand wider Erwarten hauptsächlich ein Prod., bei dem außerdem noch eine Acetylgruppe in den Kern eingetreten war, nämlich Acetyltrioxyacetophenondimethyläther, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO·CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,<sup>1,2</sup> (OCO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>3</sup> wie durch eine Reihe von Derivv. bewiesen wurde. Durch einfaches Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde dann auch Acetylpyrogalloldimethyläther-1,3 erhalten. Derselbe lieferte je nach den Bedingungen die 4-Mononitro- und die 4,6-Dinitroverb., während der nicht acetylierte Dimethyläther wegen seiner Neigung, in Cörrullgnn überzugehen, nicht nitriert werden konnte. Mono- und Dinitroverb. wurden elektrolytisch zu den Aminoverbb. reduziert, doch konnte das Diamin nicht rein erhalten werden.

Versuche. 3-Acetyl-2,3,4-trioxyacetophenondimethyläther-2,4 (Acetyl-gallacetophenon-2,4-dimethyläther),  $C_{13}H_{14}O_6$  (vgl. oben), Blättchen aus A., F. 110–111°, wl. in h. W., ll. in Eg. u. h. A. — Phenylhydrazon,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ , gelbe Krystalle aus verd. A. oder Eg. + W., F. 107–108°, unl. in W., ll. in A. und Eg., zers. sich an der Luft. Mit  $NH_4OH$  entsteht dagegen unter Abspaltung der Acetylgruppe 2,3,4-Trioxyacetophenondimethyläther-2,4<sup>1)</sup>-oxim,  $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_4(CNOH \cdot CH_3)(OCH_3)_2^{2,3,4}(OH)^3$ , Krystalle aus verd.  $CH_3OH$ , F. 112°, ll. in A. u. in Alkali. Analog entsteht unter Abspaltung von  $CO \cdot CH_2$  Benzal-2,3,4-trioxyacetophenondimethyläther-2,4<sup>1)</sup>,  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)(OCH_3)_2^{2,3,4}(OH)^3$ , Krystalle aus Bzl. +  $L_{E,1}$ , F. 78°, unl. in W., ll. in A., Ä., Eg., konz.  $H_2SO_4$ . HCl oder KOH färbt rot, verd. NaOH löst rot. — Dibromid,  $C_{17}H_{16}O_4Br_2$ . Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 147–150°. — Benzal-2,3,4-trioxyacetophenontrimethyläther,  $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)(OCH_3)_3^{2,3,4}$ . Aus dem Dimethyläther mit Dimethylsulfat, gelbe Krystalle aus verd. A., F. 71–72°, ll. in Chlf. u. Eg., wl. in k. A., swl. in W. — 2,3,4-Trioxybenzoesäuretrimethyläther, aus vorstehender Verb. mit  $KMnO_4$  in Aceton, Krystalle aus PaE. oder W., F. 99°. — 2,3,4-Trioxyacetophenondimethyläther-2,4,  $C_{10}H_{11}O_4 = C_6H_5(CO \cdot CH_2)(OH)^3(OCH_3)_2^{3,4}$ , aus der Acetylverb. mit NaOH. Krystalle aus W., F. 79–80°, ll. in A., Eg. und Ä. — 2,3,4-Trioxyacetophenondimethyläther-2,4-phenylhydrazon,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ , gelbe Nadeln, F. 108–110°, swl. in W., ll. in A. u. Eg., zers. sich an der Luft. — 2,3,4-Trioxyacetophenontrimethyläther,  $C_6H_5(CO \cdot CH_2)(OCH_3)_3^{2,3,4}$ , aus dem Acetyldimethyläther mit NaOH und Dimethylsulfat, Öi (Krystalle vom F. 15–17°). — Acetylpyrogalloldimethyläther-1,3,  $C_6H_4(OCH_3)_2^{1,3}OCO \cdot CH_3$ , Krystalle aus A. + W., F. 53,5°. — 4-Nitro-2-acetylpyrogalloldimethyläther-1,3,  $C_{11}H_{11}O_6N = C_6H_4(OCH_3)_2^{1,3}(OCO \cdot CH_3)^2(NO_2)^4$ , mit konz.  $HNO_3$  + 10% rauch.  $HNO_3$  unter 20°, gelbrote Krystalle aus A., F. 92–93°, unl. in W., zll. in Eg., ll. in Chlf. — 4-Nitropyrogalloldimethyläther-1,3,  $C_6H_4O_6N$ , gelbe Nadeln mit  $H_2O$  aus W., F. 67–68°, ll. in A., Eg. u. h. W. — 4-Nitropyrogalloltrimethyläther-1,2,3, hellgelbe Krystalle aus A., F. 44°, unl. in W. — 4-Amino-2-acetylpyrogalloldimethyläther-1,3, allmählich dunkler werdendes Öl. —  $C_{10}H_{11}O_4N$ , HCl. Krystalle aus  $CH_3OH$  + Ä., F. 210° (Zers.), zll. in W. und A., zwl. in HCl, swl. in Ä. Läßt sich diazotieren. — Azo- $\beta$ -naphtholverb., rote, metallglänzende Nadeln aus A., F. 165–166°. — 4-Acetylamino-2-acetylpyrogalloldimethyläther-1,3,  $C_{12}H_{15}O_6N$ , Blättchen aus W., F. 131–132°, ll. in A. und in h. W. — 4-Benzoylamino-2-acetylpyrogalloldimethyläther-1,3,  $C_{17}H_{17}O_6N$ , Krystalle aus A., F. 150–151°, wl. in k. A., ll. in Eg. u. Chlf., swl. in W. — 4,6-Dinitro-2-acetylpyrogalloldimethyläther-1,3,  $C_{10}H_7O_8N_2 = C_6H_3(OCH_3)_2^{1,3}(OCO \cdot CH_3)^2(NO_2)_2^{4,6}$ , mit rauchender  $HNO_3$  unter Eiskühlung, gelbe Krystalle aus A., F. 127–128°, unl. in W., wl. in Eg. und k. A., ll. in Aceton. — 4,6-Dinitropyrogalloldimethyläther-1,3,  $C_6H_3O_7N_2$ , aus voriger Verb. mit w. n-NaOH. Gelbe Nadeln aus W., F. 162–163°, ll. in A. u. Eg. — 4,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther-1,2,3,  $C_6H_3O_7N_2$ , mit Dimethylsulfat, hellgelbe Krystalle aus verd. A., F. 87–88°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 329–51. März 1922. [August 1921]. Gießen, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Fred W. Upson und T. J. Thompson, Die Darstellung und Eigenschaften einiger Phenylalkylbernsteinsäuren. Die Darst. von substituierten Phenylbernsteinsäuren wurde auf 2 Wegen versucht: 1. durch Kondensation von Aldehydcyanhydrinen mit Benzyleyanid in Ggw. von Na-Äthylat oder -Methylat; 2. aus Estern der  $\alpha$ -Bromfettsäuren und Benzyleyanid mittels  $NaNH_4$ . Das 1. Verf. wurde mit den Cyanhydrinen des Acetaldehyds, des *n*-Propionaldehyds, des Acetons, des Methyläthylketons und des Isovaleraldehyds erprobt, führte aber nur im letzten Falle zu dem entsprechenden Bernsteinsäurenitril. Ausbeute 84%. — Nach der 2. Methode lassen sich auch *n*-Propylphenylbernsteinsäure, Äthylphenylbernsteinsäure u. Methyl-

<sup>1)</sup> Im Original steht irrtümlich 2,3-. D. Ref.

*phenylbernsteinsäure* gewinnen. Als Beispiel beschreiben Vff. die Darst. der *Iso-propylphenylbernsteinsäure*. 4 g  $\text{NaNH}_2$  in 40 ccm trockenem Ä. suspendiert, werden in kleinen Portionen mit 12 g Benzylcyanid unter Kühlung versetzt und, sobald die Rk. nachläßt, 12 Stdn. gekocht. Dann fügt man wiederum unter Kühlung 21 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester portionsweise hinzu, wobei heftige Rk. u. Ausscheidung einer gallertartigen M., verd. stark mit Ä. u. kocht 24 Stdn., säuert mit verd. HCl an, wobei sich Krystalle der ganz oder halb verseiften Säure abscheiden, wenn ein Überschuß von  $\text{NaNH}_2$  angewendet worden war. Beim Verdampfen des Ä. hinterbleibt ein zähes Öl, das 8 Stdn. mit konz. HCl gekocht wird; dabei löst es sich nur teilweise. Beim Abkühlen Krystalle, die von dem unveränderten Öl durch Bzl. abgetrennt werden. Aus A. umgelöst schm. sie bei  $172^\circ$  und stellen *Phenylisopropylbernsteinsäurehalbnitril* dar. Die Nitrilgruppe wird mit konz. HCl erst nach 24 Stdn. bei  $135^\circ$  völlig hydrolysiert. Die Verseifung dieser CN-Gruppe, die am selben C-Atom wie die Phenylgruppe haftet, war in allen untersuchten Fällen äußerst schwierig. 30%ig. wss. NaOH, äthyl- und methylalkoholische NaOH und konz. HCl greifen sie bei Siedehitze noch nicht an. Doch nimmt die Leichtigkeit der Verseifung mit abnehmendem Mol.-Gew. der Alkylgruppe zu. — Die dargestellten Alkylphenylbernsteinsäuren sind l in A. u. Ä., unl. in k. W., Bzl., PAE. u. Chlf. Die Löslichkeit in A. hängt ab von der Anzahl u. Anordnung der C-Atome in der Alkylgruppe. Am leichtesten l. ist die Methylphenylbernsteinsäure. Die FF. und Löslichkeiten in W. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Säure	F.	Löslichkeit (25°)
Isobutylphenylbernsteinsäure . . . . .	$183,4^\circ$	0,133 g
Isopropylphenylbernsteinsäure . . . . .	$178^\circ$	0,206 „
n-Propylphenylbernsteinsäure . . . . .	$213^\circ$	0,0211 „
Äthylphenylbernsteinsäure . . . . .	$169^\circ$	0,105 „
Methylphenylbernsteinsäure . . . . .	$182^\circ$	0,411 „

} 100 g  
} W.

Die Struktur des Na-Benzylcyanids. In völlig trockenem Zustand fällt die Na Verb. des Benzylcyanids leicht einer Autoxydation anheim, die wahrscheinlich durch Spuren nicht umgesetzten  $\text{NaNH}_2$ , eingeleitet wird und unter beträchtlicher Wärmeentw. vor sich geht. Dabei entstehen NaCN und Benzoesäure. Auf Grund dieses Verh. glauben Vff. der Na-Verb. des Benzylcyanids die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}:\text{N}\cdot\text{Na}$  erteilen zu müssen. Zur Erklärung des Oxydationsvorganges nehmen Vff. an, daß zunächst ein Zerfall in Benzaldehyd und Na Isocyanid stattfindet, das sich sofort in NaCN umlagert, während jener sich zu Benzopersäure oxydiert, die ihrerseits mit noch unverändertem Benzaldehyd Benzoesäure bildet. — Die Rk. zwischen dem  $\alpha$ -Bromfettsäureester und Na-Benzylcyanid formulieren Vff. folgendermaßen:

- $\text{R}-\text{CHBr}-\text{COOR} \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{COOR} + \text{HBr}$ ,
- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}=\text{N}-\text{Na} + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}=\text{N}-\text{H} + \text{NaBr}$ ,
- $\text{ROOC}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{R} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{H} = \text{ROOC}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CN}$ .

(Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 181–88. Januar 1922 [6/9. 1921] Lincoln [Nebraska], Univ.)

OHLE.

Theodor Curtius und Wilhelm Sieber, *Umwandlung von alkylierten Malonsäuren in  $\alpha$ -Aminosäuren*. II. Mitteilung. *Synthese des  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -alanins und der  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure*. (I. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1430; C. 1921. III. 464.) Es gelang die Darst. der reinen Ester-K-Salze von n-Propyl-, i-Propyl-, i-Butyl- u. i-Amylmalonsäure, sowie der Hydrasid-K-Salze daraus. Die Anwendung des früheren Verf. war bei der Benzylmalonazidsäure nicht möglich, weil beim Stehen oder Erwärmen des in W. unl. Öles mit HCl keine Rk. eintrat. Äthyl-

malonazidsäure zers. sich erheblich zu Äthylmalonsäure und  $N_2H_4$ . Daher wurden hier die bei der Diazotierung der Hydrazid-K-Salze entstehenden Azidsäuren zunächst mit  $\ddot{A}$ . und Chlf. ausgeschüttelt und die Auszüge verkocht. Dabei findet nicht B. der Isocyanate, z. B.  $C_6H_5CH_2CH(COOH)N:CO$ , sondern der isomeren N-Carbonsäureanhydride (H. LEUCHS und GEIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1721;

C. 1908. II. 39) z. B.  $C_6H_5CH_2CH \begin{matrix} CO \cdot O \\ | \\ NH \cdot CO \end{matrix}$  statt. Ob ein Isocyanat oder ein

N-Carbonsäureanhydrid vorliegt, läßt sich immer daran erkennen (CURTIUS und SEMPER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1162; C. 1913. I. 1963), daß letztere mit k. Anilin sofort unter  $CO_2$ -Entw. die Anilide der betreffenden Aminosäuren,  $H_2NCH(R)CO \cdot NHC_6H_5$ , oder die wl. polymeren Anhydride geben, die Isocyanate dagegen ohne  $CO_2$ -Entw. Anilin zu einem Harnstoffderiv. addieren. Aus beiden Derivv. kann man die  $\alpha$ -Aminosäuren, aber unvorteilhaft durch Anilinsalz vermischt, herstellen. Beim Eindampfen der N-Carbonsäureanhydride mit HCl gelangt man zu den Chlorhydraten der Aminosäuren. Neben den N-Carbonsäurehydraziden entstehen aus den Malonazidsäuren stets auch Anhydride der Aminosäuren, meist hochmolekulare Anhydride (H. LEUCHS, l. c.), seltener Diketopiperazine, die sich mit HCl im Rohr in die Chlorhydrate der Aminosäuren umwandeln lassen. Bei Zers. der Azidsäure in einem höher sd. Mittel hinterbleibt beim Konz. der Fl. nach Entfernen der Anhydride bisweilen eine zähe gelbe M. Auch sie liefert mit HCl im Rohr das Chlorhydrat der betreffenden Aminosäure. Wegen vorkommender Explosionen wurden die trocknen äth. Azidsäurelsgg. mit absol. A. versetzt und der  $\ddot{A}$ . langsam abdest. Dabei hinterbleiben die Urethane als Öle, meist neben etwas festem, hochmolekularem Anhydrid oder Diketopiperazin: Der gesamte Rückstand gibt im Rohr mit HCl reines Aminosäurechlorhydrat.

*Ester-K-Salz der Benzylmalonsäure* MARGUERY, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 541; C. 1905. II. 30), aus Benzylmalonester mit k. alkoholischem Kali. A. abdestilliert, Rückstand mit absolutem  $\ddot{A}$ . verrieben. Sehr hygroskopische Krystallmasse, leicht löslich in A., unl. in  $\ddot{A}$ . — *Hydrazid-K-Salz der Benzylmalonsäure*,  $C_{10}H_{11}O_2N_2K$ , beim Erwärmen des Salzes mit Hydrazin und absol. A. auf dem Wasserbade. Krystallbrei über  $H_2SO_4$  fest, mit absol. A. gewaschen. Täfelchen sehr hygroskopisch; sl. in W., unl. in A. und  $\ddot{A}$ . Wss. Lsg. schwach alkal. — *Benzylmalonhydrazidsäure*,  $C_{10}H_{11}O_2N_2$ , aus dem Hydrazid-K-Salz in W., Sättigen der Lsg. mit  $\ddot{A}$ , Kühlen und Zusatz von HCl. In k. W. wl., l. in w., unl. in k.  $\ddot{A}$ .; aus h. A., schwach anisotrope Prismen, F. 163°. — *Benzalbenzylmalonhydrazidsäure*,  $C_{11}H_{13}O_2N_2$ , aus Benzylmalonhydrazid-K-Salz in W. mit Benzaldehyd und  $H_2SO_4$ . Nd. mit  $\ddot{A}$ . verrieben. Aus verd. A., anisotrope Täfelchen, F. 152° unter Gasentw., unl. in  $\ddot{A}$ , wl. in W., sl. in A. — *Benzylmalonazidsäure*,  $C_6H_5CH_2CH(COO)COOH$ , schweres, gelbliches Öl, stark sauer, unl. in W., sl. in  $\ddot{A}$ , A. u. Chlf. Beim Erwärmen der trocknen äth. Azidsäurelsg. Zers. zu *Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid* (H. LEUCHS u. GEIGER, l. c.); bzw. *Phenylalaninanhydrid* beim Erwärmen mit W., aus dessen Filtrat mit HCl etwas Phenylalanin HCl erhältlich, daneben Öl, ergab mit sd. A. *3,6-Dibenzyl-2,5-diketopiperazin*. Aus dem Anhydrid mit konz. HCl *Phenylalaninchlorhydrat*,  $C_9H_{11}O_2NCl$ , anisotrope Prismen, F. 234 bis 235°. Mit  $CH_3OH$  und HCl B. von *Phenylalaninmethylesterchlorhydrat* (CURTIUS und MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1267; C. 1904. I. 1333) aus dem Anhydrid. — Beim Verkochen der Benzylmalonazidsäure mit Chlf. keine B. von kristallinischem Anhydrid, sondern gallertartiger M., mit w. A. Nd., F. 220–225° (unscharf.) Im alkoh. Filtrat mit W. bei 80° stark sinternde, hochschm. Verb. Beide Verb. gaben beim Erhitzen mit konz. HCl bei 125° Phenylalaninchlorhydrat. Letzteres entsteht aus dem hochmolekularen Anhydrid bei 8-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 130°. —



*Phenylalaninanilid*,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , aus Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid mit k. Anilin. Anilin mit W. weggekocht. Aus A. dünne, schwach anisotrope Prismen, F. 160–161°. — Verkothen von Benzylmalonazidsäure mit A. liefert Diketopiperazin (s. o.) und im alkoh. Filtrat *N-Carbbäthoxyphenylalanin* als gelbes Öl. Mit  $CH_3OH$  N-Carbomethoxyphenylalanin (LEUCHS und GEIGER, l. c.). — *Ester-K-Salz der Äthylmalonsäure*, (MARGUERY, l. c.) Darst., Löslichkeit und Verh. wie beim Benzylmalonestersalz. Anisotrope Tüfelchen. — *Hydrazid-K-Salz der Äthylmalonsäure*,  $C_8H_8O_2N_2K$ , Hygroskopische, krystallinische M-, ll. in A., unl. in Ä.; wes. Lsg. stark alkal. — *Benzaläthylmalonhydrazidsäure*,  $C_{13}H_{14}O_2N_2$ , schwach anisotrope Prismen, F. 144° unter Gasentw. aus 45%ig. A., all. in A., l. in W., unl. in Ä. — *Äthylmalonazidsäure*,  $C_8H_8CH(CO \cdot N_3)COOH$ , gelbliches Öl verpufft schwach auf dem Spatel. Saure Rk. mit  $AgNO_3$  schon k. B. von  $N_3Ag$ ; l. in W, all. in Ä., Chlf. und A. Bei kurzem Stehen der diazotierten Lsg. Nd. dünner Nadeln, F. 82–83°, nach Verseifung mit verd. Alkali beim Ansäuern reichlich  $N_3H$ . Vermutlich *Azidamidsäure*,  $C_8H_8CH(CO \cdot N_3)CO \cdot NH_2$  (N gefunden: 35,7%; berechnet: 35,9%). Analoges Prod. beim Diazotieren von i-Butylmalonhydrazidsäure. —  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure-N-carbonsäureanhydrid,  $C_8H_8CH \begin{matrix} CO \cdot O \\ | \\ NH \cdot CO \end{matrix}$ , beim Erhitzen der trocknen Azidsäure in Ä. Anisotrope Platten mit muscheligen Bruch. F. 113° unter Gasentw. Öliges, gelbes Filtrat gibt beim Aufbewahren  $N_3H$  und wird zähe, in konz. HCl l. unter B. von Äthylmalonsäure. Das Anhydrid wird durch k. W. langsam, durch w. rascher unter  $CO_2$ -Entw. zers., zum Teil unter B. von unl.  $\alpha$ -Aminobuttersäureanhydrid und von  $\alpha$ -Aminobuttersäure. Beim Lösen in konz. HCl B. von  $\alpha$ -Aminobuttersäurechlorhydrat,  $C_8H_{10}O_2NCl$ , anisotrope Prismen, F. 182°. — *Hochmolekulares  $\alpha$ -Amino-n-buttersäureanhydrid*,  $C_8H_8ON$ , aus dem N-Carbonsäureanhydrid beim Erwärmen mit A., auch mit k. Anilin. Flockig, amorph, mit h. A. gewaschen. Ähnlich dem Anhydrid aus Phenylalanin. Färbt sich bei 250° braun, F. über 300°. Biuretrk. mit alkal. Cu-Lsg. Mit HCl 8 Stdn. auf 130° erhitzt. B. von  $\alpha$ -Amino-n-buttersäurechlorhydrat. — *N-Carbomethoxy- $\alpha$ -amino-n-buttersäure*, beim Verkothen der äth. Äthylmalonazidsäurelsg. mit  $CH_3OH$ . Gelbes Öl, mit geringen Mengen Anhydrid vermennt. Mit konz. HCl 5 Stdn. auf 85–90° erhitzt, B. von  $\alpha$ -Amino-n-buttersäurechlorhydrat, neben etwas  $NH_4Cl$ . —  *$\alpha$ -Amino-n-buttersäureäthylester, Chlorhydrat*, aus diesen mit A. und HCl. Dünne Prismen, F. 142° (F. 130,5° nach CURTIUS und MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1274; C. 1904. I. 1333.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1543–58. 17/6. [28/3.] Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

John C. Hessler, *Die Darstellung von Phenylacetylen*. Zu einer Schmelze von 80 g KOH, die durch ein Ölbad auf 200–215° erhitzt wird, läßt man tropfenweise — 1 Tropfen je Sekunde — Bromstyrol fließen. Ausbeute: 11 g reines Phenylacetylen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 425–26. Febr. 1922. [22/11. 1921.] Pittsburgh, Pennsylvania, Univ.) SONN.

Erich Schmidt, Richard Schumacher, Willy Bäjén und Adelbert Wagner, *Zur Kenntnis des Tetranitromethans. V. Mitteilung. Tetranitromethan als Nitrierungsmittel (II)*. (IV. Mitt. vgl. E. SCHMIDT und R. SCHUMACHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1414; C. 1921. III. 462.) Der Ersatz von H an C-Atomen mit olefinischer Doppelbindung mittels Tetranitromethan in Ggw. von Pyridin (E. SCHMIDT und H. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1535; C. 1920. III. 919) gelingt nicht in Aceton bei Allylverb. wie o-Esdragol, Safrol, Eugenolmethyläther, Myristicin, Apiol wie beim Isosafrol, die Verb. bleiben vielmehr unverändert. Dagegen lassen sich die entsprechenden Propenylverb., wie o-Anethol, Isosafrol, Isoeugenolmethyläther, Iso-myristicin, Isoapiol und Asaron in die entsprechenden  $\beta$ -Nitroderiv. verwandeln, sodaß so zwischen einer Allyl- bzw. Propenylgruppe entschieden werden

kann. Ungesätt. Verbb., die mit Tetranitromethan und Pyridin reagieren, ergeben bei Abwesenheit der Base in alkoh. Lsg. ebenfalls Nitroverbb. In ihnen ist aber die olefinische Doppelbindung durch Anlagerung von A. aufgehoben. Nach dieser Rk., die die Anlagerung von Alkylnitrat an Doppelbindungen ermöglicht, liefert p-Anethol  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -nitrolihydro-p-anethol,  $C_6H_4[CH(OCH_3)CH(NO_2)CH_2]_2OCH_3$ , von MEISENHEIMER und JOCHELSON (LIEBIGS ANN. 355. 296; C. 1907. II. 1621) unrein erhalten. Analog ist das Verh. von o-Anethol und Isoafrol

$\beta$ -Nitro-o-anethol,  $C_{10}H_{11}O_2N$ , Kp. unter 0,5 mm Druck 127—128°. Aus PAe. F. 52—53°. —  $\beta$ -Nitroisoeugenolmethyläther (vgl. WALLACH und BESCHKE, LIEBIGS ANN. 332. 335; C. 1904. II. 652). —  $\beta$ -Nitroasarone,  $C_6H_5[CH:C(NO_2)CH_2](OCH_3)_2$ ,  $C_{13}H_{15}O_2N$ , gelbe Prismen aus A. F. 98—99°. —  $\beta$ -Nitroisomyristicin,  $C_6H_5[CH:C(NO_2)CH_2](OCH_3)(O_2CH_2)$ ,  $C_{11}H_{11}O_4N$ , aus A. F. 111—112°. —  $\beta$ -Nitroisopirol,  $C_6H_5[CH:C(NO_2)CH_2]_2OCH_3(O_2CH_2)$ ,  $C_{13}H_{13}O_4N$ , Gelbe Nadeln, aus A. F. 110—111°. — Darst. der folgenden Verbb. beim Zutropfen einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. Tetranitromethan zu einer sd. alkoh. Lsg. von 1 Mol. ungesätt. Verb., dann einige Stdn. erhitzt. Fl. in W. gegossen, gesätt. NaCl Lsg. zugegeben und ausgeäthert. Äth. Lsg. trocken mit Tierkohle erhitzt, dann mit in W. aufgeschlämmtem MgO geschüttelt. Was. Schicht nochmals mit Ä. ausgezogen. Rückstand der äth. Extrakte im Vakuum dest. —  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -nitrodihydro-p-anethol (MEISENHEIMER und JOCHELSON, l. c.), Kp<sub>0,5</sub> 133—135°. F. 49—50° aus sd. PAe. —  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -nitrodihydro-o-anethol,  $C_{11}H_{15}O_4N$ , Kp<sub>0,5</sub> 127—128°. Aus Bzl.-PAe. F. 63—64°. —  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -nitrodihydro-p-anethol,  $C_{13}H_{17}O_4N$ , Kp<sub>0,5</sub> 137° hellgelbes Öl. —  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -nitrodihydro-o-anethol,  $C_{13}H_{17}O_4N$ , Kp<sub>0,5</sub> 125° hellgelbes Öl. —  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -nitrodihydroisofafrol,  $C_{11}H_{13}O_4N$ , Kp<sub>0,5</sub> 138—140°. Aus Bzl.-PAe. F. 67—68°. — Folgende tertiäre fettaromatische Amine wurden in sekundäre Nitrosamine mit Tetranitromethan in Ggw. von Eg. (vgl. SCHMIDT und SCHUMACHER, l. c.) übergeführt. — N-Dimethyl-p-nitranilin in N-Methyl-p-nitrophenylnitrosamin (STÖRMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2529; C. 98. II. 1095) — p-Dimethylaminobenzonitril in p-(Methylnitrosamino)benzonitril (mit Alfred Lübke) (F. SACHS und P. STEINERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1741; C. 1904. II. 1598) — N-Diäthyl 2,4-dinitranilin ergab N-Äthyl-2,4-dinitranilin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1751—59. 17/6. [8/4.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

J. Kliment, Über die Bestimmung des abspaltbaren Chlorwasserstoffs in organischen chemischen Verbindungen. Vf. hat die Abspaltbarkeit des HCl an folgenden Verbb. untersucht: Acetylenächlorid, Acetylentetrachlorid, Trichloräthan, Monochlorhydrin, Dichlorhydrin,  $\alpha$ -Dibromhydrin, Dichloräther, Monochloraceton, 1,1- und 1,3-Dichloraceton, Monochloressigsäure,  $\alpha$ -Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Naphthalintetrachlorid, Bornylchlorid. Camphen ergab einen Verbrauch an KOH. Nach angemessenem langem Erwärmen einer gewogenen Menge Substanz mit einer gemessenen Menge alkoh.  $\frac{1}{2}$ n. Kalilauge im Überschuß wurde mit  $\frac{1}{2}$ n. HCl zurücktitriert. (Chem.-Ztg. 46. 521—22. 10/6.)

JUNG.

V. Massera, Ätherisches Öl aus Cinnamomum Glanduliferum. Aus 30 kg Blättern und Zweigen wurden 180 g (0,6%) eines gelben, campherartig riechenden äth. Öls,  $D_{20}^{15}$  0,9024,  $\alpha_D^{20}$  —23° 20',  $n_D^{20}$  1,4685, VZ. 11,16, AZ. 39,76, l. in 4,5 Teilen A. von 80°, erhalten. Bestandteile: Pinen u. Camphen, welche aber nicht durch Derivate nachgewiesen werden konnten, Cineol (34,2%) u. l- $\alpha$ -Terpineol (ca. 10%). (Riv. It. delle essenze e profumi 4. 41—42. 15/4.)

HESE.

Jean Gattefossé, Neue ätherische Öle aus Tonkin und Annam. Sternanisöl aus den Früchten und Blättern von Illicium verum,  $D_{20}^{25}$  0,983,  $\alpha_D$  —0° 8',  $n_D^{20}$  1,5546, EZ. 9,33, AZ. 42,93, E. 9°, F. 13° 5', l. in 1 Vol. A. von 87°. — Pom-pelmusöl, aus Citrus decumana Murr. durch Dest. gewonnen,  $D_{20}^{15}$  0,853,  $\alpha_D$  97°, (+ oder — nicht angeben, d. Ref.),  $n_D^{20}$  1,4742, EZ. 1362, AZ. 44,23, Citral-

gehalt: 26% (? der Ref.). — *Basilicumöl*. D.<sup>30</sup> 0,936,  $\alpha_D$  4° 8',  $n_D^{30}$  1,4942, EZ. 20,9, AZ. 111,06, l. in 1 Vol. A. von 64°. — *Cumpheröl*, aus jungen Zweigen mit Blättern und Früchten destilliert, D.<sup>15</sup> 0,936,  $\alpha_D = \pm 0$ ,  $n_D^{30}$  1,4704, EZ. 15,67, AZ. 64,21, l. in 1 Vol. A. von 73°. — *Äther. Öl aus Blüten- u. Früchten von Litsaea citrata Bl* [*May-Chang-Öl*], angenehm linaloolartig riechendes Öl, D.<sup>30</sup> 0,866,  $\alpha_D +20° 2'$ ,  $n_D^{30}$  1,4620, EZ. 7,65, AZ. 153,07. Gehalt an Citral: 8,15%, l. in 1 Vol. A. von 64°. — *Ätherisches Öl aus Cathetus fasciculata*, (vgl. ROURE-BERTRAND FILS; C. 1914. II. 933) gelbes Öl, D.<sup>15</sup> 0,885,  $\alpha_D -6° 5'$ ,  $n_D^{30}$  1,4790, EZ. 7,47, AZ. 53,20, Aldehydgehalt: 5,2%, l. in 1 Vol. A. von 87°. Grünes Öl, D.<sup>30</sup> 0,886,  $\alpha_D -0° 6'$ ,  $n_D^{30}$  1,4772, EZ. 10,45, AZ. 50,21, l. in 1 Vol. A. von 87°. — *Beu-Ring-Öl*, aus den Blättern einer Alpina oder Zingiber species, angenehm teartig riechend, D.<sup>15</sup> 0,902,  $\alpha_D +8° 8'$ ,  $n_D^{30}$  1,4884, EZ. 10,92, AZ. 123,57, l. in 1 Vol. A. von 87°. — *San-Mon-Öl* aus dem Holz und den Zweigen einer Conifere, Cunninghamia Sinensis R. Br, stark terpeneolartig riechend, D.<sup>15</sup> 0,957,  $\alpha_D -23° 6'$ ,  $n_D^{30}$  1,4932, EZ. 21,09, AZ. 120,02, l. in 1 Vol. A. von 80°. — *Pe-Mon-Öl*, aus dem Holz einer Conifere Fokienia Hodginsii HENRY u. TH., D.<sup>15</sup> 0,913,  $\alpha_D +13°$ , EZ. 23,14, AZ. 188,34, l. in 3,5 Vol. A. von 70°.

In einem Anhang zu der vorst. Arbeit gibt F. Gagnepain eine *botanische Beschreibung der Pflanzen May-Chang, San-Mou und Pe-Mou*, deren Öle obenstehend beschrieben sind. (La Parfumerie moderne 15. 89–90. Mai. 107–11. Juni.)

HESSE.

K. L. Moudgill und P. N. Vridhachalam, *Das ätherische Öl aus Lantana Camara*, einer in Südindien wild wachsenden Pflanze, wurde durch Dest. von 450 Pfund der im Nov. gesammelten getrockneten Blätter (12,5% Wassergehalt) durch Dampfdest. in einer Ausbeute von 0,2% als angenehm riechendes, in alkoh. Lsg. grün fluoreszierendes Öl erhalten; D.<sup>30</sup> 0,8842,  $\alpha_D^{30} +14° 7'$ ,  $n_D$  1,4899, SZ. 1,6, VZ. 4,6, AZ. 23,4, Aldehydgehalt 2,4%, l. in 5 u. mehr Tln. 95% ig. A. Bei der eingehenderen Unters. wurden 10–12% *l- $\alpha$ -Phellandren*, Kp.<sub>785</sub> 173–175,  $\alpha_D -18,37$ ,  $n_D$  1,466, F. des Nitrosits 104°, opt. Drehung desselben:  $-39° 5'$ , und ca. 80% eines caryophyllenähnlichen *Sesquiterpens*, Kp.<sub>14</sub> 127°, D.<sup>30</sup> 0,8961,  $n_D^{30}$  1,4990,  $\alpha_D^{30} = +16° 1'$  nachgewiesen, er konnte nicht in festen Caryophyllenalkohol verwandelt werden. Wird das Sesquiterpen bei gewöhnlichem Druck dest., so ändert sich seine Drehung in  $-2° 6'$ . Während das erstere Sesquiterpen geringe Mengen Nitrosit lieferte, wurde aus letzteren keine Spur erhalten. (Perfumery Essent. Oil Record 13. 173–74. 20/6. Trivandrum, Maharaja College.)

HESSE.

Paul Bary, *Der Zustand des Kautschuks in Lösung*. Nach einigen theoretischen Erwägungen und praktischen Verss. über die Beziehungen zwischen Konz., Quellung und Viscosität kommt Vf. zu dem Schluß, daß Kautschukklgg. mehr oder weniger fl. Gele sind, bis zu einem Gehalt von ungefähr 99 Teilen Bzn. auf 1 Teil Kautschuk. Die Konz. variiert mit der Qualität des Kautschuks und mit der Natur des Lösungsm. Bei geringerem Kautschukgehalt der Gele zerfallen diese in immer kleinere Teilchen, wobei die Quellung in dem Maße abnimmt, wie die Depolymerisation wächst. (Caoutchouc et Guttapercha 19. 11393–95. Juni.) FONROBERT.

C. H. Milligan und E. Emmet Reid, *Die Äthylierung von Benzol und Naphthalin*. Die Äthylierung von Bzl. mit Äthylen u. AlCl<sub>3</sub> gibt nach der Vorschrift von BALSOHN (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 31. 539) nur sehr schlechte Ergebnisse. Die Ausbeuten an äthylierten Prodd. können indessen beträchtlich verbessert werden, wenn man durch ein schnell laufendes Rührwerk für eine gute Durchmischung der reagierenden Stoffe sorgt. Die günstigste Reaktionstemp. ist 70–90°. Nach einer anfänglichen Inkubationsperiode geht die Absorption des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sehr rasch vor sich, bis ca. 4 Mol. desselben auf 1 Mol. Bzl. aufgenommen sind. Dabei entstehen nebeneinander alle 6 möglichen Äthylierungsstufen des Bzl., deren

Mengenverhältnisse von der Menge des angewendeten  $C_2H_4$  abhängt. Nimmt man beide KW-stoffe im Molverhältnis 1:1, so beträgt die Ausbeute an *Monoäthylbenzol* ca. 50% der Theorie. Nach Abstellen des Rührwerks teilt sich das Reaktionsgut in 2 Schichten, eine leichtere, wasserhelle und dünnflüssige Schicht, die die niedrigen Äthylierungsprodd. bis zum Triäthylbenzol enthält, und eine kleinere dunkle, visköse Bodenschicht, die die hochäthylierten Verb. und praktisch alles  $AlCl_3$  enthält. Diese „Ferment“ genannte Schicht kann ohne Zusatz neuen  $AlCl_3$  zu weiteren Ansätzen verwendet werden. Die darin enthaltenen hochäthylierten Prodd. lassen sich auch durch Verrühren mit Bzl. ohne Zuführung von  $C_2H_4$  zum größten Teil in Monoäthylbenzol umwandeln.

Die Äthylierung von *Naphthalin* gelingt auf dem oben beschriebenen direkten Wege nicht. Dagegen brachte die 2. Methode, die Übertragung von Äthylgruppen des äthylierten Bzl. auf das Naphthalin gute Erfolge. Eine Mischung von 500 g Naphthalin, 400 g Diäthylbenzol, 160 g Äthylbenzol und das „Ferment“ von 60 g  $AlCl_3$  lieferte nach 5-st. Rk. bei 80° 22 g Bzl., 295 g Äthylbenzol, 163 g Diäthylbenzol, 256 g Naphthalin, 170 g Äthyl-naphthalin u. 140 g höher äthylierte Prodd. Diese stellen visköse Öle mit blauerer Fluorescenz dar. Aus einer Fraktion vom Kp. 260—280° schieden sich Krystalle ab, die nach 2-maligem Umlösen aus Bzl. oder Eg. den F. 179° zeigten. — Analoge Verss. mit Propylen u. Butylen werden in Aussicht gestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 206—10. Januar 1922. [6/10. 1921.] Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Univ.) OHLE.

Hartwig Franzen und Gustav Stäuble, *Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten*. VII. *Über die bevorzugten Substitutionspunkte an den Naphthalen und am 1-Aminonaphthalin*. (VI. vgl. FRANZEN und ENGEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 156; C. 1921. III. 1076) Im Anschluß an die Unters. des 2-Aminonaphthalins (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 58; C. 1921. I. 286) haben Vff. jetzt das Verh. der *Oxynaphthaline* bei der Substitution geprüft. Die Bromierung ergab, daß beim 2-Oxynaphthalin die Punkte 1, 6, 3 und 4 bevorzugt sind, und zwar tritt die Substitution mit in der angegebenen Reihenfolge wachsender Schwierigkeit ein. Reduktionsmittel wie Sn oder  $SnCl_2$  und HCl ersetzen in den bromierten Verb. nur das 1-Br-Atom durch H. Der Einfluß von OH (wie auch von  $NH_2$ ) ist also auf den Punkt 1 viel größer als auf die anderen bevorzugten Punkte. Bei der Einw. von Na-Amalgam in alkal. Lsg. auf die Bromderiv. des 2-Oxynaphthalins wird die Reaktionsfähigkeit des 6-Br durch das OH verkleinert. Bei der Halogenierung des 1-Amino- und 1-Oxynaphthalins sind die Punkte 2 und 4 bevorzugt. Ein erheblicher Unterschied in der Substitutionsfähigkeit scheint zwischen 2- und 4-H-Atom nicht zu bestehen. Auch bei der Einw. von Reduktionsmitteln auf die entstehenden Halogenderiv. findet Rückersatz durch H in beiden Stellungen mit gleicher Leichtigkeit statt. Der Einfluß von  $NH_2$  und von OH in 1-Stellung auf die Punkte 2 und 4 ist also annähernd gleich groß. Der Einfluß von  $NH_2$ , bezw. OH in 1-Stellung auf die Umsetzungsfähigkeit von 5-Br, bezw. 3-Cl mit sauren Reduktionsmitteln ist viel geringer als der Einfluß auf 2- und 4-ständiges Halogen. 1-OH steigert die Umsetzungsfähigkeit von 2- und 4-Br mit alkoh. KOH wesentlich, während ein solcher Einfluß von 2-OH und 2- $NH_2$  auf 1-Br nicht zu bemerken ist. In allen erwähnten Halogenderiv. wird Cl viel schwieriger umgesetzt als Br. Der Eintritt von Cl und Br in die Naphtholmethyläther ändert deren Geruch nicht wesentlich.

Versuche. 2-Bromnaphthalin wird durch Na-Amalgam langsamer reduziert als 1-Bromnaphthalin. — 1-Brom-2-oxynaphthalin, Krystalle aus Gasolin, F. 82—83°. — 1-Brom-2-methoxy-naphthalin,  $C_{11}H_9OBr$ , Tafeln aus Ä., F. 85°. — 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin, Nadeln aus Eg. oder Bzl., F. 106°. — 1,6-Dibrom-2-methoxy-naphthalin, Blättchen aus Ä., F. 102°, geruchlos. — 6-Brom-2-oxynaphthalin, Nadeln aus Bzl., F. 127—128°, wird durch Sn u. HCl nicht verändert. — 6-Brom-2-methoxy-

*naphthalin*,  $C_{11}H_9OBr$ , Nadeln aus A., F. 108°, riecht wie 2-Methoxynaphthalin. — *2,6-Dichlornaphthalin*,  $C_{10}H_6Cl_2$ , aus 6-Brom-2-oxynaphthalin bei der Dest. mit  $PCl_5$ , Blättchen aus A., F. 140—141°. — *1,3,6-Tribrom-2-oxynaphthalin*, Nadeln aus Bzl., F. 157—158°. — *1,3,6-Tribrom-2-acetoxynaphthalin*, Nadeln aus Bzl., F. 188°. — *1,3,6-Tribrom-2-methoxynaphthalin*,  $C_{11}H_7OBr_3$ , gelbliche Nadeln aus Lg., F. 147°. — *1,3,6-Tribrom-2-oxynaphthalin* gibt mit  $NaNO_2$  und Eg. *1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphthalin*,  $C_{10}H_6O_2NBr_2$ , gelbes, krystallinisches Pulver, Nadeln aus A., F. 147° unter Entw. von nitrosen Gasen. — *3,6-Dibrom-2-oxynaphthalin*,  $C_{10}H_6OBr_2$ , Nadeln aus Bzl., F. 134—135°. — *3,6-Dibrom-2-acetoxynaphthalin*,  $C_{12}H_8O_2Br_2$ , kränliche, derbe Krystalle aus A., F. 128°. — *3,6-Dibrom-2-benzoyloxynaphthalin*,  $C_{17}H_{10}O_2Br_2$ , Nadeln aus Bzl., F. 128—129°. — *3,6-Dibrom-2-methoxynaphthalin*,  $C_{11}H_7OBr_2$ , Nadeln aus A., F. 103°. — *2,3,6-Trichlornaphthalin*,  $C_{10}H_6Cl_3$ . Aus 2-Aminonaphthalin-3,6-disulfosäure durch Diazotierung, Überführung in 2-chlornaphthalin-3,6-disulfosäures Na und Erhitzen mit  $PCl_5$  unter Druck auf 220°. Krystalle aus A., F. 145°. — *1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin*, Nadeln aus Bzl., F. 173—174°. — *1,3,4,6-Tetrabrom-2-acetyloxynaphthalin*, prismatische Nadeln aus Bzl. u. Eg., F. 192°. — *1,3,4,6-Tetrabrom-2-methoxynaphthalin*,  $C_{11}H_7OBr_4$ , Nadeln aus Lg., F. 149°, geruchlos. — *3,4,6-Tribrom-2-oxynaphthalin*,  $C_{10}H_6OBr_3$ , aus der 1,3,4,6-Tetrabromverb. durch Red. mit Sn und HCl, Nadeln aus Bzl., F. 127—128°. — *1-Chlor-2-oxynaphthalin*, Krystalle aus PAe., F. 68—69°. — *1-Chlor-2-methoxynaphthalin*,  $C_{11}H_7OCl$ , gelbliche Prismen aus A., F. 70—71°, riecht schwach nerolinartig. — *1-Chlor-2-aminonaphthalin*,  $C_{10}H_8NCl$ , aus Benzolaminonaphthalin mit Cl in  $CCl_4$ , oder aus Acetylaminonaphthalin mit Cl in W., bräunliche Nadeln aus A., F. 53—59°. — *1-Chlor-2-acetylaminonaphthalin*, Nadeln aus A., F. 147°. — *2-Chlor-1-oxynaphthalin*, Krystalle aus PAe., F. 61°. — *2,4-Dichlor-1-methoxynaphthalin*, geruchlose Nadeln aus A., F. 58°. — *3-Chlor-1-oxynaphthalin*,  $C_{10}H_7OCl$ , aus der 2,3,4-Trichlorverb. mit HJ, nicht ganz rein erhalten, Nadeln aus Lg., F. 134—135°. — *3-Chlor-1-acetoxynaphthalin*, Nadeln aus Lg., F. 69°. — *3-Chlor-1-benzoyloxynaphthalin*, Nadeln aus Lg., F. 118—119°. — *3-Chlor-1-methoxynaphthalin*, hellgelbes, geruchloses Öl,  $K_{p,18}$  162—164°. Außerdem werden zahlreiche Verss. über die Einw. verschiedener Reduktionsmittel auf die verschiedensten Halogenderivv. beschrieben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 352—90. März. [23/1.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

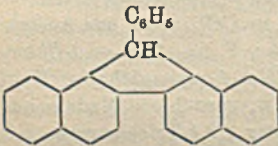
POSNER.

B. Huerre, *Einige Reaktionen der Salpetersäure auf die Phenole und die Diäther des Brenzkatechins und des Homobrenzkatechins*. Bei der Einw. konz.  $HNO_3$  auf die gesätt. wss. Lsg. oder eine wss. Suspension ergeben von den Phenolen charakteristische Farbrkk. *Phenol* (nach 1 Minute gelb, später gelborange), *Guajacol* (intensiv rot), *Creosol* (orange, mit mehr  $HNO_3$  rot), *Eugenol* (orange, mit mehr  $HNO_3$  rot), *Naphthol* (braun, nach 24 Stdn. violett). Unter gleicher Behandlung ergeben die bei gewöhnlicher Temp. festen *Methylbutyläther*, sowie die bei gewöhnlicher Temp. fl. *Dimethyl-, Methyläthyl-, Methylpropyl-, Methylallyläther* des Brenzkatechins und des Homobrenzkatechins auch bei starker Verdünnung charakteristische wl. Nadeln einer Mononitroverb. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 180—84. April. Paris.)

MANZ.

C. S. Schoepfle, *Di- $\alpha$ -naphthylphenylcarbinol und Di- $\alpha$ -naphthylphenylmethyl*. (Vgl. GOMBERG und SCHOEPFLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1655; C. 1920. I. 259) und ACREE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 625; C. 1904. I. 810 und ELBS, Journ. f. prakt. Ch. 35. 507.) Bei der Einw. von *Benzoylchlorid* auf  *$\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid* nach ACREE entsteht zwar als Hauptprod.  *$\alpha$ -Naphthylphenylketon*, jedoch bildet sich auch, allerdings in ganz untergeordnetem Maße, das *Di- $\alpha$ -naphthylphenylmethylcarbinol*. Die Ausbeute an diesem Prod. kann man steigern, indem man an Stelle des Benzoylchlorids *Äthylbenzoat* verwendet und die Umsetzung bei

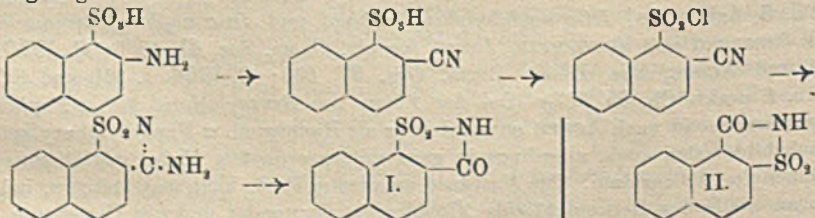
100–110° vornimmt. Sie beträgt dann 30–35% der Theorie. Als Lösungsm. wurde Toluol benutzt. Das Carbinol krystallisiert aus Bzl. mit 1½ Mol Krystallbz. F. 166–167°. Es ist ll. in Chlf. CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, Essigester, Aceton und Ä., mäßig l. in Bzl., A. u. Eg, swl. in PAe.; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit Perchlorsäure entsteht eine tief purpurrote, jedoch schnell vergängliche Farbe. Außer mit Bzl. bildet das Carbinol auch mit Ä., Essigester, Aceton und A. bei Zimmertemp. selbst im Vakuum beständige Additionsverb., die jedoch nur 1 Mol des Lösungsm. auf 1 Mol Carbinol enthalten. — *Di-α-naphthylphenylchlormethan* aus dem Carbinol und Acetylchlorid. Aus Bzl. + F. 165–167° (aus PAe.) unter Zerz. und Entw. von HCl. Beim Aufbewahren färbt es sich langsam. Beim Einleiten eines HCl-Stromes in eine Lsg. des Carbinols bildet sich neben dem Chlorid auch in geringer Menge das Chloridhydrochlorid C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>Cl·HCl, von purpurroter Farbe, das sich schnell in *Phenyldi-α-naphthofluoren* umwandelt. — Das *Di-α-naphthylphenylbrommethan*, F. 125–127°, ist in allen Stücken ein Analogon des Chlorids. Beide geben mit den Chloriden des Hg, Sn, Fe, Al und Zn purpurrote, leicht zers. Additionsverb. — *Phenyldi-α-naphthofluoren* entsteht beim Kochen des Carbinols in Eg.; feine Nadeln vom F. 273°, l. in Bzl. u. Ä., swl. in Eg., A. u. PAe. — *Phenyldi-α-naphthofluorenol* wurde aus *Di-α-naphthofluorenol* und *Phenylmagnesiumbromid* bereitet; Nadeln vom F. 286°, l. in Ä. u. Bzl, wl. in Eg., A. u. PAe.; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt es eine bläulich grüne Farbe. Durch Red. mit Zn-Staub und HCl erhält man daraus



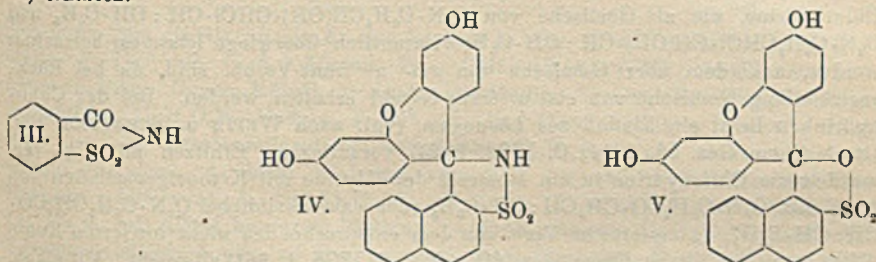
Phenyldi-α-naphthofluoren nebenstehender Formel. — *Di-α-naphthylphenylmethan* stellten Vf. durch Red. des Carbinols mit Zn-Staub u. Eg. bei 75–80° dar; Reaktionsdauer 2 Stdn. Aus Eg. oder Ä. feine Nadeln vom F. 204°, l. in Bzl. u. Ä., swl. in Eg., A. u. PAe. — *Di-α-naphthylphenylaminomethan* wurde durch Einleiten von NH<sub>3</sub> in die Lsg. des Chlorids

oder Bromids, welches schneller reagiert, gewonnen. Aus seiner Lsg. in Bzl. wird es durch Ä. in Krystallen gefällt, die sich von 200° an bräunen und bei 205–210° schm.; l. in Bzl. und Chlf., swl. in Ä., A. u. PAe. Mit HNO<sub>3</sub> entsteht das Carbinol. — *Di-α-naphthylphenylmethyl* bildet sich bei der Red. mit molekularem Ag. Es gelang jedoch nicht, aus der tief rotbraunen Lsg. das Radikal zu isolieren. Beim Aufbewahren entfärben sich die Lsgg. sogar im Dunkeln innerhalb eines Monats. Dabei verwandelt sich das Radikal in ein Gemisch von *Di-α-naphthylphenylmethan* und *Phenyldi-α-naphthofluoren*. — Die Lsgg. des Radikals absorbieren begierig O, jedoch etwa ½ mal mehr, als der B. des Peroxyds entspricht. — HCl führt es in ein Gemenge von *Di-α-naphthylphenylmethan* und *Di-α-naphthylphenylchlormethan* über. Durch Schütteln des letzteren mit molekularem Ag in mit HCl gesätt. Bzl. kann man es daher fast quantitativ zum Methan reduzieren. (Journ. Americ Chem. Soc. 44. 188–94. Januar 1922. [6/9. 1921.] Ann Arbor [Michigan], Univ.) OHLE.

H. P. Kaufmann und H. Zobel, *Über isomere Naphthoesäuresulfimide, ein Beitrag zur Theorie dulcigener Gruppen*. Zwecks Prüfung des Geschmacks erfolgte die Darst. der als *Naphthosaccharine* benannten Verb. (I.–III.). Die Darst. von (I.) gelang folgendermaßen:



(vgl. D. R. P. 48583 [1889]) und analog die von (II.), deren Darst. schon bekannt ist (vgl. KALCHER, LIEBIGS Ann. 414. 244; C. 1918. I. 731). Die von ihm durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf das Cyan-1-naphthalinsulfochlorid-2 erhaltene Verb. wird als Pseudoamid angesprochen, da überschüssiges  $\text{NH}_3$  die Sulfochloride in Pseudosulfamide umwandelt (JESURUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2290; C. 93. II. 862). Aus letzteren entstehen mit berechneter Menge  $\text{NaOH}$  die Na-Salze von (I.) und (II.). Darst. von (III.) findet vorteilhafter aus Thionaphthol-3-carbonsäure-2 (vgl. KALLE & Co., D. R. P. 240118; C. 1911. II. 1567) statt, die zur Sulfo-3-naphthoesäure-2 oxydiert wird. Die 3-Naphthosaccharine schmecken ausgesprochen bitter, noch bitterer die 11-Alkalisalze. Ebenso besitzt das Imid der Sulfo-8-naphthoesäure-1, Darst. analog (I.), bitteren Geschmack. Chemisch und physikalisch ist das Verb. der Naphthosaccharide dem des Saccharins ähnlich. Durch Kondensation mit Resorcin wurden die den Saccharinen u. Sulfurcinen entsprechenden Farbstoffe (vgl. IV. u. V.) erhalten.



*Cyan-2-naphthalinsulfochlorid-1*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NSCl}$ ; beim Eintragen der Diazoverb. aus Naphthylamin-2-sulfonsäure-1 in Kaliumcyanidlg. bei  $70^\circ$  wird nach Sättigen mit  $\text{KCl}$  das K-Salz der Cyan-2-naphthalinsulfonsäure-1, schwach rötliche Krystalle, gefällt. Daraus mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  bei  $140^\circ$  schwach gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F.  $92^\circ$ , ll. in Bzl. u. Toluol, fast unl. in Lg. — *Cyan-2-naphthalinpseudosulfamid-1*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{SN}_2$ , aus dem Chlorid mit alkoh.  $\text{NH}_3$  bei kurzem Aufkochen. Aus Pyridin grob ausgebildete Würfel, schm. bei  $300^\circ$  noch nicht. Im Filtrat mit W. etwas Amid fällbar. — *Naphthoesäure-2-sulfimid-1* (*Naphthosaccharin I*),  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ , aus dem Pseudosulfamid beim Erwärmen mit wss.  $\text{NaOH}$ . Mit  $\text{HCl}$  feine Nadeln, F.  $267^\circ$  unter Zers., wl. in W., ll. in A. und Aceton. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NSNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Würfel, ll. in W. — *Pb-Salz*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NS})_2\text{Pb}$ , Nadeln, aus h. W. — *Sulfurcin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ , aus (I.) beim Erwärmen mit Resorcin und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Stdn. auf  $150-180^\circ$ . Mit W. rotbraune Flocken, aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. umgefällt. Ll. in A., rot mit grüner Fluorescenz. — *Cyan-1-naphthalinsulfamid-2*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{SN}_2$ , aus Cyan-1-naphthalinsulfochlorid-2 beim Schütteln mit berechneten Mengen  $\text{NH}_3$  in Bzl. Aus A. scherenförmige Zwillingkrystalle, F.  $294^\circ$  (Pseudoamid, vgl. KALCHER, l. c., Zers.  $300-340^\circ$ ). — *Saccharin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NS}$ , F.  $294^\circ$  mit Resorcin u.  $\text{AlCl}_3$  bei 7-std. Erhitzen auf  $200-220^\circ$ . Prod. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gel. mit Säuren gefällt. In W. unl., in A. tiefrot mit erbsengrüner Fluorescenz. — *Sulfurcin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ , Darst. u. Verb. wie beim Isomeren. — *Naphthoesäure-2-sulfonsäure-3-dichlorid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{SCl}_2$ , bei Oxydation von Thionaphthol-3-carbonsäure-2 (aus Aminonaphthoesäure beim Diazotieren u. Zers. der Diazoverb. mit  $\text{Na}_2\text{S}$ ) in alkal. Lsg. mit  $\text{KMnO}_4$  unter Zuleiten von  $\text{CO}_2$ , Eindampfen zur Trockne u. Einw. von  $\text{PCl}_5$  bei  $140^\circ$ . Aus  $\text{CS}_2$  schwach gelbe, fächerförmig vereinigte Prismen, F.  $159^\circ$ . — *Naphthoesäure-2-sulfimid-3*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ , beim Gießen der Benzollsg. des Dichlorids auf  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus der Lsg. mit  $\text{HCl}$  feine verfilzte Nadeln, F.  $288^\circ$ . — *Na-Salz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NSNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Würfel. — *Pb-Salz*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NS})_2\text{Pb}$ , Nadeln. — *Cyan-1-naphthalinpseudosulfamid-8*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{SN}_2$ , aus

Naphthylamin-1-sulfonsäure-8 bei Umwandlung in die Cyanverb. u. mit  $\text{PCl}_5$  ins Sulfochlorid, rein aus Toluol + Lg. (vgl. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, D. R. P. 216269; C. 1909. II. 1951), aus diesem mit alkoh.  $\text{NH}_3$ ; aus Pyridin Würfel, schm. bei  $300^\circ$  noch nicht. — *Naphthoesäure-1-sulfimid-8*,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ , beim Versoifen mit wss.  $\text{NaOH}$ . Mit  $\text{HCl}$  Nadeln, F.  $255\text{--}265^\circ$  unter Zers. zu dunkelbrauner Fl. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{NSNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Würfel, ll. — *Pb-Salz*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{NS})_2\text{Pb}$ , büschelförmig vereinigte Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1499—1503. 17/6. [24/3.] Jena, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

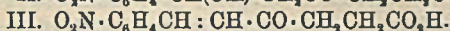
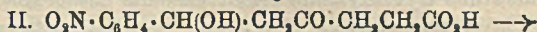
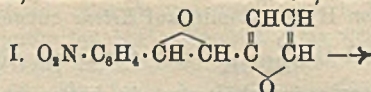
Ernst Kleucker, *Über Kondensationen von p-Nitrobenzylchlorid mit Zimtaldehyd und Furfurol*. Zimtaldehyd u. p-Nitrobenzylchlorid kondensieren sich in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu einem Gemisch von cis- u. trans-p-Nitrophenylstyryloxido-

äthan;  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Die beiden Isomeren geben in Ä. mit  $\text{HCl}$  Chlorhydrine, die als Gemische von  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (vermutlich überwiegt letzteres) betrachtet werden, außerdem aber Gemische von cis- u. trans-Verbb. sind, da bei Rückverwandlung Gemische von cis- u. trans-Glycid erhalten werden. Bei der Chlorhydrinb. scheint ein Einfluß des Lösungsm. (vgl. auch WEITZ u. SCHEFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2344; C. 1922. I. 24) vorzuliegen. Erhitzen mit Eg. verwandelt die Chlorhydrine in ein Isomeres der Glycide mit Ketoneigenschaften von der Konst.  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  oder wahrscheinlicher  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , da ersteres im Verb. von dem entsprechenden nicht nitrierten Keton (WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4825; C. 1908. I. 361) abweicht. Mit alkoh. Kali oder  $\text{NH}_3$  gibt das Keton eine intensive Violettfärbung, bedingt durch gleichzeitige Ggw. einer Nitro- u. einer reaktionsfähigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die Färbung geht allmählich in schmutziges Braun über, beim Ansäuern brauner amorpher Nd.

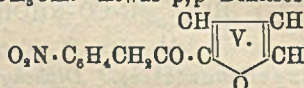
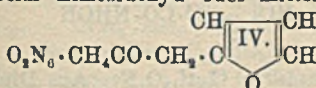
*trans-p-Nitrophenylstyryloxidoäthan* (I),  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$ , aus Zimtaldehyd, p-Nitrobenzylchlorid und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 10-stdg. Schütteln bei  $35\text{--}40^\circ$ . Wenig p,p'-Dinitrostilben. *trans-Glycid* in A. schwerer l. als cis-Glycid. Aus A. mit Tierkohle, dann Ä. feinkörnig, F.  $148^\circ$ . In der alkoh. Mutterlauge cis-p-Nitrophenylstyryloxidoäthan,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$ , F.  $115^\circ$  aus A. — *p-Nitrobenzylmethyläther*, F.  $26\text{--}27^\circ$  aus PAe. bei Einw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf p-Nitrobenzylchlorid auf dem Wasserbade, neben p,p'-Dinitrostilben, bei Dest. des Filtrats im Vakuum. — Oxydation des *trans-Glycids* in Aceton mit  $\text{KMnO}_4$  liefert Benzaldehyd, Benzoesäure und *trans-p-Nitrophenylglycidsäure* (LIPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2644), l. in Aceton u. h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , kaum l. in Bzl, Chlf. u.  $\text{CS}_2$ , mit  $\text{HCl}$  aus dieser p-Nitrophenyl- $\beta$ -chlorglycidsäure. — *cis-p-Nitrophenylglycidsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ , bei analoger Oxydation des cis Glycids neben Benzoesäure. F.  $124\text{--}125^\circ$  aus Bzl.-PAe., in allen Mitteln leichter l. als die *trans-Säure*. — *cis-p-Nitrophenyl- $\beta$  (?) -chlormilchsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{NCl}$ , beim Stehen mit wenig konz.  $\text{HCl}$ . F.  $125\text{--}126^\circ$  aus Ä. — PAe.-Warzen. — *cis- u. trans-p-Nitrophenylstyryläthylenglykolchlorhydrin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NCl}$ , aus *trans-* oder *cis-Glycid* in Ä. mit  $\text{HCl}$ -Gas. Aus Bzl. PAe. F.  $105\text{--}110^\circ$ , sehr unscharf. Aus cis-Glycid in A. beim Eingießen in konz.  $\text{HCl}$  gelegentlich höher und schärfer schm. Prod. Beim Schmelzen  $\text{HCl}$ -Entw. u. B. von rotem Harz. Mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  B. von cis- u. trans-Glycidgemisch. — *p-Nitrophenylbenzylaceton* (*p-Nitrobenzylstyrylketon*) (?),  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ , aus dem Chlorhydringemisch beim Aufkochen mit Eg. F.  $144^\circ$ , aus Bzl.-PAe. Auch beim Eingießen einer Lsg. von Glycid in A. in konz.  $\text{HCl}$ . Ll. in Aceton, Ä., Bzl., Toluol, Chlf.,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , weniger in A., in Lg. nur h. l. — *Oxim*, F.  $121\text{--}122^\circ$  unrein. — Bei Kondensation von p-Nitrobenzylchlorid mit Furfurol entsteht ebenfalls ein Gemisch von cis- u. trans-Glycid (I). Beide werden über (II.) in  $\delta$ -p-Nitrobenzallävulinsäure (III.) unter



Aufspaltung des Furanrings (vgl. MARCKWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2813; THIELE u. LANDERS, LIEBIGS Ann. 369. 300; C. 1909. II. 2168) verwandelt.



Die Konst. von (III.) wurde durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Lävulinsäure sichergestellt. Einw. von alkoh. HCl auf die Glycide ergab ein Keton der Konst. (IV.) oder (V.) — *trans-p-Nitrophenyl- $\alpha$  furyloxidoäthan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , Darst. wie beim Zimtaldehyd oder mittels KOH in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Etwas p,p'-Dinitrostilben.



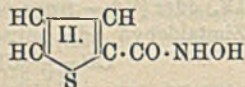
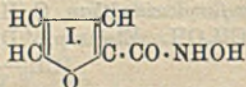
Trennung vom *cis*-Glycid mit Ä., das leichter l. Aus A. mit etwas Tierkohle Kristalle, F. 117°, zll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf.,  $\text{Cl}_2\text{CH}:\text{CHCl}_3$ , in Lg. nur h. l. kaum in PAe. Gegen  $\text{KMnO}_4$  in Aceton beständig. — *cis-p-Nitrophenyl- $\alpha$ -furyloxidoäthan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , Nadeln, F. 85°, in allen Mitteln leichter l. als die *trans*-Verb. —  $\delta$ -*p-Nitrobenzallävulinsäureäthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ , aus *trans*- oder *cis*-Glycid in absol. A. beim Einleiten von HCl bis zum Verblasen der Rotfärbung. Aus verd. A. mit Tierkohle, F. 107°. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. h. Lg. In A. mit Alkali braunrote Färbung. — *Semicarbazone*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , vermutlich 2 Isomere, mittels A oder sd. Bzl. trennbar, gelbe Blättchen. F. 207—209° u. grünstichig gelbe Nadeln, F. 175—180°. — *Methylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$ , analog in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Daraus F. 150°, Löslichkeit u. Verh. ähnlich dem Äthylester. — *p-Nitrobenzallävulinsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , beim Kochen mit Eg. u. etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Glänzende, sich trübende Blättchen, F. 169° aus Aceton mit PAe., l. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Ä., Aceton, Eg.,  $\text{Cl}_3\text{CH}:\text{CHCl}_3$ , weniger in h. Chlf., h. W., Bzl.  $\text{CCl}_4$ , unl. in Lg., auch h. In W. u. A. mit Alkali Braunfärbung, beim Erhitzen mit starken Säuren Verharzung, Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in w. wss. Lsg. in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab p-Nitrobenzoesäure und Bernsteinsäure. Auch aus Lävulinsäure u. p-Nitrobenzaldehyd in A. mit 8%ig. NaOH. — *Semicarbazone*,  $\text{O}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ , nach Ausziehen mit Essigester aus W. F. 210°. — *p-Nitrobenzylfurylketon* (?),  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , beim Eingießen der h. alkoh. Lsg. von *cis*- oder *trans*-Glycid in sd. W. Aus Bzl. mit Tierkohle blaßgelbe Prismen, F. 158—159°, aus wss. Aceton Blättchen in h. Eg. l., auch in Chlf., Lg., A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wl. in  $\text{CS}_2$  u. h. W., in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grün l., doch leicht Verharzung u. Schwärzung. In A. mit Alkali oder  $\text{NH}_3$  intensiv violette Färbungen, allmählich Entfärbung der alkal. Lsg. zu schmutzigem Braun. Beim Ansäuern amorpher Nd. Auch beim Anreiben mit 50%ig. KOH intensiv blaue Färbung. Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton ergab neben p-Nitrobenzoesäure etwas Brenzschleimsäure, ebenso Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkoh.-alkal. Lsg., bei letzterer außerdem Furfurol. — *Oxim* (?), F. 136—138°, unrein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1634—54. 17/6. [13/3.] Straßburg, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Lauder W. Jones und Charles D. Hurd, *Umlagerung einiger neuer Hydroxamsäuren aus heterocyclischen Säuren sowie aus Diphenyl- und Triphenyllessigsäure*. Die relative Leichtigkeit der Umlagerungen wie bei der BECKMANNschen hängt ab von der Tendenz des Radikals R in dem Zwischenprod. mit dem einwertigen N-Atom, R.CO.N-, als freies Radikal zu existieren. Es findet die Umlagerung bei Derivv. der *Triphenylacethydroxamsäure* leichter statt als in der Diphenylreihe. Zum Vergleich eignen sich die wss. Lsgg. der Alkalisalze — aus Ag-Salz und KBr — besser als die festen Salze. — Beim Erhitzen der wss. Lsgg. der Salze der

Triphenylreihe entsteht *Triphenylmethylisocyanat*. — Bei den *Ag-Salzen* der *Di-* und *Triphenylreihe* wurde Chromoisomerie beobachtet. — Vff. fanden, daß *Hydroxamsäuren* durch Einw. von freiem Hydroxylamin auf *Ketene* entstehen, z. B.  $(C_6H_5)_2C$ :

$CO + NH_2OH \rightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ NHOH \end{matrix}$  Bei der Darst. von Hydroxamsäuren aus Säurechloriden und Hydroxylamin erhält man die besten Ausbeuten, wenn man zu dem Chlorid in einem neutralen Lösungsm., etwa Bzl., etwas mehr als 2 Moleküle Hydroxylamin hinzufügt oder einfacher ein Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und 2 äquivalente Pyridin oder festes  $Na_2CO_3$ . — Vff. stellten *Pyromucyl-* (I.) und *α-Thenhydroxamsäure* (II.) dar; letztere ist der Benzhydroxamsäure sehr ähnlich.



Experimentelles. *Diphenylacetylhydroxamsäure*,  $C_{14}H_{11}O_3N$ . Aus Diphenyl-essigsäureäthylester und freiem  $NH_2OH$  in absol.  $CH_3OH$ . Aus Diphenylketen in Bzl. und frisch dest.  $NH_2OH$  in absol. Ä. + reinem Essigester in einer Atmosphäre von trockenem  $NH_3$ . Aus Essigester Nadeln, F. 172°. L. in Aceton, A. und in h.  $NaOH$ -Lsg., unl. in W., h.  $Na_2CO_3$ -Lsg., Lg., Bzl., Ä. u. Chlf. — *Benzoyl-ester*,  $C_{21}H_{17}O_5N$ . Aus A. Tafeln, F. 140–140,5°. L. in Aceton, Essigester, Chlf. und h. A., wl. in Ä. u. Bzl., unl. in W., Lg. u. k.  $NaOH$ -Lsg. — *K-Salz*,  $C_{21}H_{16}O_5NK$ . Aus *Ag-Salz* und  $KBr$  bei 0°. — *Ag-Salz*. Aus Alkalisalz und  $AgNO_3$ . Die gelbe Farbe geht allmählich in Weiß über. Verpufft bei etwa 145°. — *Diphenylacetylhydroxamsäurediacetylexer*,  $C_{18}H_{17}O_4N$ . Aus 3 g Säure und 10 g Essigsäureanhydrid in der Wärme (2 Stdn.). Aus A. kristallisiert, F. 95,5–97,5°. L. in h. A., Essigester, Chlf., Aceton und Bzl., wl. in Ä., unl. in W. u. Lg. — Gibt bei der Dest. im Metallbad *Benzhydroxylaminacetat*, Tafeln, F. 138°; ll. in W. — *Monoacetylexer*,  $C_{16}H_{15}O_3N$ . Zu dem warmen Acetylierungsgemisch gibt man nach 30 Sekunden 50 ccm W. Tafeln, F. 113–113,5°. L. in Aceton, Chlf., Essigester, Bzl. und A., unl. in k.  $NaOH$ -Lsg. u. Lg., wl. in Ä. — *Ag-Salz*,  $C_{16}H_{14}O_3NAg$ . Aus K- oder Na-Salz in Ä. + A. u.  $AgNO_3$ . Zers. sich zwischen 103–110°. — *Diphenylmethylurethan*,  $C_{16}H_{17}O_2N$ . Aus Diphenylacetamid, Na-Äthylat u. Br. Aus Bzl. + Lg. oder A. und W. kristallisiert, F. 122–123°. L. in A., Chlf., Aceton und Bzl., unl. in W. u. Lg. — *s-Bi diphenylmethylharnstoff*,  $C_{17}H_{15}ON_2$ . Man behandelt die Bzl.-Lsg. vom Diphenylmethylisocyanat (aus Diphenylmethylharnstoffchlorid in Bzl.-Lsg. und etwas  $CaO$ ) mit einer äth. Lsg. von Benzhydroxylamin. Aus h. Aceton oder Essigester Nadeln, F. 269,5–270°. — *Triphenylacetylhydroxamsäure*,  $C_{20}H_{17}O_3N$ . Aus Triphenylacetylchlorid — mit Thionylchlorid dargestellt — in trockenem Bzl. und  $NH_2OH$ . Aus Ä. kristallisiert, F. 175–176°. L. in h.  $NaOH$ -Lsg., Bzl., Aceton, Essigester und A., unl. in Lg. und W. — *Benzoylexer*. Durch Schmelzen mit einem beträchtlichen Überschuß an Benzoesäureanhydrid. Durch Ausziehen mit einer sehr verd. k. Lsg. gereinigt, F. 44–47°; ein kleinerer Teil schmolz erst bei 70°. Außerordentlich ll. in organischen Lösungsm. — *Ag-Salz*. Weißer Nd., der bald gelb wurde. Färbte sich bei 120° grau, bei 160° schwarz und schm. bei 195° (Zers.). — *Acetylexer*,  $C_{22}H_{19}O_3N$ . Durch Behandlung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (1/2 Minute). Aus Bzl. + Lg. kristallisiert, F. 133,5–134°. Sll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsm. — *K-Salz*. Zers. sich etwas bei 112° und bei 165° unter stürmischer Gasentw. — *Triphenylmethylisocyanat*,  $C_{21}H_{15}ON$ . Man kocht eine wss. Lsg. des K-Salzes kurze Zeit. Sll. in organischen Lösungsm., selbst in Lg. Beim Eindunsten der PAe.-Lsg. im Vakuumexsikkator weiße Krystalle, F. 85–87°. — *Promucylhydroxamsäure* (I.). Aus Ester u.  $NH_2OH$  bei Ggw. von Na-Methylat. Aus W. kristallisiert, F. 119–122°. L. in A., Essig-

ester und W.; unl. in Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , Lg. u. Ä. — *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O})_2\text{H} \cdot \text{NH}_4$ . F. 130–131° (Gasentw.) — *Benzoyl-ester*. Aus Säure, KOH und Benzoylchlorid. Aus A. umkrystallisiert, F. 140°. — *K-Salz*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NK}$ . Mit K-Äthylat. Verpuffte bei 125°. *Na-Salz*. Das weiße Salz wurde in 3 Monaten deutlich gelb. — *Ag-Salz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NAg}$ . Rein weiß. — *Acetyl-ester*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ . Aus W. krystallisiert, F. 95–96°. L. in A., Essigester, Chlf., Aceton, h. Bzl. u. h. W.; unl. in Ä. u. Lg. — *K-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{NK}$ . War nach 8 Monaten unverändert. — Bei der Darst. des *Na-Salzes* trat auch bei 0° z. T. Alkohololyse ein. — *Ag-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{NAg}$ . Muß bei 0° hergestellt werden. — *α-Thenhydroxamsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$  (II.). Aus Thiophencarbonsäureäthylester und  $\text{NH}_2\text{OH}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder aus  $\text{ClH} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ , Sodalsg. und Säurechlorid. Aus Toluol umkrystallisiert, F. 123–124,5°. Die wss. Lsg. ist sauer gegen Lackmus. L. in A., h. Bzl., Chlf. u. W.; unl. in Ä. u. Lg. — *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O})_2\text{H} \cdot \text{NH}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ . F. 142–143° (Zers.). — *Benzoyl-ester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NS}$ . Aus A. Nadeln, F. 143–144° (Zers.). L. in A., Aceton, Essigester; unl. in Lg. u. k. W. — *K-Salz*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{NSK}$ . Wird bei 121° gelb und zers. sich unter schwachem Verpuffen bei 125–127°. — *Na-Salz*. Zers. sich zwischen 155–160°. — *Ag-Salz*. Zers. sich zwischen 163–168°. — *Acetyl-ester*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{NS}$ . Aus Bzl. umkrystallisiert, F. 96,5–97°. L. in A., Essigester und h. Bzl.; unl. in Lg. — *Na-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{NSNa}$ . Darst. in eiskalter Lsg. *Ag-Salz*. Läßt sich nur aus dem beständigeren K-Salz gewinnen. — *Dithenhydroxamsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NS}_2$ . Nach SCHOTTEN-BAUMANN. 2 isomere Verbb.: F. 105–107° und F. 83–86°. Beide Formen sind l. in A., Essigester u. h. Bzl., unl. in W. u. Lg. Die *K*-, *Na*- und *Ag-Salze* wurden aus der hochschm. Form dargestellt. Zersetzungspunkte: 122° bezw. 142° und 155°. — *Thenylester der Benzhydroxamsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{S} = \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NS}$ . Aus Essigester Nadeln, F. 133–133,5°. L. in A., Aceton und h. Bzl.; unl. in Lg. und W. — *K-Salz*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{NSK}$ . Verpufft heftig, wenn man es in ein Bad von 135–140° bringt; bei langsamem Erhitzen zers. es sich allmählich oberhalb 160°. *Ag-Salz*. Wird bei etwa 165° schwarz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2422–48. Nov. 1921. [11/7.] Princeton, New Jersey, Univ.) SONN.

Lauder Williams Jones und Alfred W. Scott, *Neue Hydroxamsäuren aus Cyclopropancarbonsäure, Isobuttersäure und Dibenzylessigsäure. Eine vergleichende Untersuchung der Beckmannschen Umlagerung bei ihren Derivaten.* (Vgl. JONES und HURD, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2422; vorst. Ref.) Vff. stellen die *Hydroxamsäuren* von *Cyclopropancarbonsäure*, *Isobuttersäure* und *Dibenzylessigsäure*, sowie deren *Benzoyl-* und *Acetyl-ester* dar. Sie vergleichen die Bedingungen, unter denen die BECKMANNsche Umlagerung bei ihren *Na*-, *K*- und *Ag-Salzen* verläuft. Die Leichtigkeit, mit der die Umlagerung erfolgt, war, nach Radikal geordnet, folgende: *Dibenzylmethyl* > *Isopropyl* > *Benzylmethyl* > *Cyclopropyl*. — *Tribenzylmethylchlorid* reagierte nicht mit Mg nach GRIGNARD.

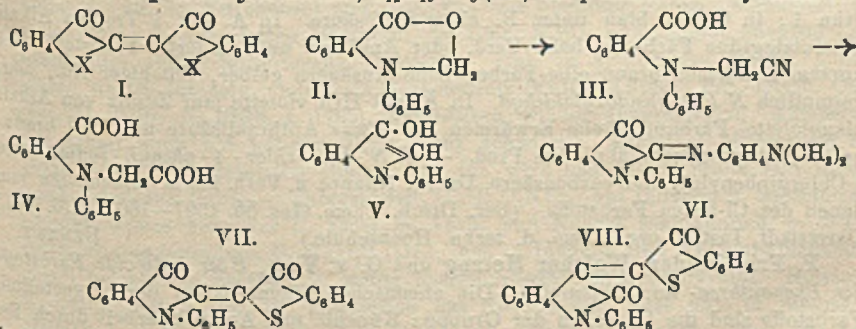
Experimentelles. *Cyclopropan-1,1-cyanocarbonsäureäthylester*. Das Reaktionsgemisch wurde während des Erhitzens gerührt. Das erhaltene Öl dest. man im Wasserdampfstrom. Kp. 212–216°. — *Cyclopropanmonocarbonsäure*. Kp. 184–186°. — *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$ . In trockenem Ä. mit  $\text{NH}_3$ , F. 115°. — *Ag-Salz*. Färbt sich bei 120° gelb u. bei 170° tiefbraun. — *Cyclopropancarboxylhydroxamsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Man gibt zu einer methylalkoh. Lsg. von  $\text{NH}_2\text{OH}$  die freie Säure und hierauf *Na-methylat* und läßt über Nacht an einem warmen Orte stehen. Die Säure wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in Freiheit gesetzt. Über das *Cu-Salz* gereinigt und aus Essigester umkrystallisiert, F. 124° (Zers.). — L. in W.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., wl. in Ä., unl. in Lg. — *Benzoyl-ester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Aus h. A. auf Zusatz von W. bis zur Trübung. Nadeln, F. 150°. — L. in Ä. u. A., wl. in Lg., unl. in W. — *K-Salz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NK}$ . Verpufft bei 103°. — *Na-Salz*. Verpufft bei 143°. — *Dicyclopropylharnstoff*. Durch

Erwärmen der wss. Lsg. des K-Salzes auf 90°. — Die etwas gereinigte Substanz schm. zwischen 172—178°. — *Acetylexer der Hydroxamsäure*,  $C_8H_9O_2N$ . Mit Essigsäureanhydrid. Aus h. Ä. Nadeln, F. 108°. L. in W., A., Aceton, Essigester, unl. in Lg. — *K-Salz*,  $C_6H_5O_8NK$ . Verpufft, wenn es in ein Bad von 155° getaucht wird. — *Dibenzyllessigsäurechlorid*. Gelbes Öl,  $Kp_{17}$  203—205°. Ll. in Bzl., unl. in W. — *Dibenzylacetylhydroxamsäure*,  $C_{10}H_{17}O_2N$ . Aus Ester (bei 60—70°) oder Chlorid und freiem  $NH_2OH$ . — Aus h. Bzl. krystallisiert, F. 146°. L. in A. und Essigester, wl. in k. Bzl. u. Ä., unl. in W. u. Lg. Das Cu-Salz ist graugrün gefärbt. — *Benzoylexer*,  $C_{10}H_{11}O_2N$ . Aus h. A. Nadeln, F. 147°. L. in A., wl. in Ä., unl. in W. — *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{11}O_2NAg$ . Verpufft bei 143°. — *Acetylexer*,  $C_{10}H_{11}O_2N$ . Mit Essigsäureanhydrid. Aus h. Bzl. umkrystallisiert, F. 126°. L. in A., Essigester und Aceton, wl. in Ä., unl. in W. und Lg. — *Ag-Salz*. Färbt sich bei 125° braun und bei 145° plötzlich schwarz. — *1-Bisäbenzylmethylharnstoff*,  $C_{21}H_{23}ON_2$ . Beim Erwärmen der wss. Lsgg. der Salze oder aus Dibenzylmethylamin und  $COCl_2$ . Aus h. A. oder h. W. Nadeln, F. 159°. L. in Essigester, Aceton, A. u. Bzl., unl. in W., Ä. u. Lg. — *Tribenzylmethylchlorid*,  $C_{21}H_{21}Cl$ . Durch Erhitzen (einige Stdn.) von Carbinol mit  $CH_2COCl$ . F. etwa 173° (Zers.). L. in h. Bzl. u. Aceton, wl. in Lg., unl. in W., A. u. Ä. — *Dimethylacetylhydroxamsäure*,  $(CH_3)_2CH \cdot CONHOH = C_4H_9O_2N$ . Aus Chlorid oder besser aus Ester mit freiem  $NH_2 \cdot OH$ . Über das Cu-Salz gereinigt und aus Essigester + Lg. oder aus Bzl. umkrystallisiert, F. 116°. L. in Ä., A., W. und Aceton, unl. in Lg. — *Benzoylexer*,  $C_{11}H_{13}O_2N$ . Nach SCHOTTEN-BAUMANN oder mit Benzoesäureanhydrid. Aus A. + W. Nadeln, F. 148°. L. in A., Essigester und h. Bzl., wl. in Ä., unl. in W. und Lg. — *K-Salz*. Beim langsamen Erhitzen bis 200° keine Zers., verpufft, wenn es in ein Bad von 150° getaucht wird. — *Na-Salz*. Verpufft bei 75°. — *Ag-Salz*,  $C_{11}H_{13}O_2NAg$ . Wird bei 180° braun. — *Acetylexer*,  $C_8H_{11}O_2N$ . Aus h. Bzl. + Lg. umkrystallisiert, F. 87°. L. in W., h. Ä., u. A., unl. in Lg. — *K-Salz*. Verpufft bei 53°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 407 bis 423. Febr. 1922. [1/12. 1921.] Princeton, New Jersey, Univ.) SONN.

G. C. Bailey und R. S. Potter, *Die Synthese von Indigo aus Fumarsäure und Anilin*. Die Fumarsäure wurde nach bekannten Verf. über Dibrombernsteinsäure in Dianilidobernsteinsäure umgewandelt. Zur Darst. des Indigos wurden 300 g einer äquimolekularen Mischung von KOH und NaOH 2,5 Stdn. bei 450° entwässert, dann mit 30 g  $NaNH_2$  versetzt und ein Strom von trockenem  $NH_3$  eingeleitet. In dieser Schmelze werden 25 g Dianilidobernsteinsäure Na eingetragen und die Temp. 1,5 Stdn. auf 230—240° gehalten. Ausbeute 60,4% an Indigo vom Reinheitsgrad 96,5%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 215—16. Januar 1922. [6/10. 1921.] New York, BARRET Comp.) OHLE.

P. Friedländer und K. Kunz, *Über N,N'-Diphenylindigo*. Die geringe Beständigkeit von Dimethylindigo (ETTINGER u. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2074; C. 1912. II. 928) gab Anlaß zur Unters. des Diphenylderiv. Die Ggw. aromatischer Reste am N beeinträchtigt die Stabilität so sehr, daß die Verb. z. B. als Küpenfarbstoff keinen Wert hat. Die Nuance wird auch hier stark nach Grün verschoben, obwohl nicht so sehr wie durch  $CH_3$ . Die Ursache der Nuancenverschiebung in gleichgebauten s. Farbstoffen der Konst. (I.) wird auf den mehr oder weniger ausgeprägten ungesätt. Charakter des Atoms oder der Gruppe X zurückgeführt, das spektroskopische Verh. auf mehrere Faktoren. Zur Darst. von N,N'-Diphenylindigo diente die N-Diphenylglycin-o-carbonsäure (IV.) (vgl. VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3529; C. 1909. I. 1430), erhältlich aus N-Phenyl-anthranilsäure mit  $CH_2O$  über das Formalid (II.), Addition von KCN zu (III.) und Verseifung zu (IV.), daß sich über N-Phenylindoxyl (V.) in N,N'-Diphenylindigo verwandeln ließ (V.) zeigte verschiedene der typischen Rkk. des Indoxyls. Mit p-Nitrosodimethylanilin lieferte es das Anil (VI.), dieses gab andere indigoide Küpen-

farbstoffe der Konst. (VII.). (V.) u. (VI.) erwiesen sich jedoch im allgemeinen als weniger reaktionsfähig wie ihre Muttersubstanzen. Während (V.) nicht kristallin erhalten werden konnte, gelang dies beim N-(4-Chlorphenyl)-indoxyl. Phenylindoxyl u. Diphenylindigo sind zum N-Phenylisatin oxydierbar. Dieses kann als Komponente für indigoide Küpenfarbstoffe (VIII.) dienen. Mit überschüssigem Alkali entstehende N-Phenylisatinsäure spaltet leicht W, unter B. von Acridinderiv. ab. — *Formalid*,  $C_4H_{11}O_2N$  (II.), beim Versetzen einer h. Lsg. von N-Phenylanthranilsäure in wenig A. mit gleicher Menge 30%ig.  $CH_2O$ -Lsg., nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade auf Eis gegossen. Großtaflige, schwach rosa Kristalle, F. 89° aus Lg., ll. in Ä., A. u. Bzl. schwerer in k. Bzn. Beim Verreiben mit konz. KCN Lsg. nach 2 Stdn. Lsg. Daraus mit Eg. oder HCl *Nitril*,  $C_{15}H_{13}O_2N_2$  (III.), mit Lg. ausgekocht, aus  $CH_3OH$  dann verd. Eg. schwach gelbe, prismatische Kristalle, F. 133–134°. Beim Kochen mit konz. NaOH B. von *N-Diphenylglycino-carbonsäure*,  $C_{15}H_{13}O_4N$  (IV.), Trennung von etwas Phenylanthranilsäure mit etwas Eg. zur alkal. Lsg. oder mit Bzl. Schwach gelbe Prismen, F. 160–163° aus Eg. oder  $CH_3OH$  unter  $CO_2$ -Verlust. Ll. in A. u. Eg., wl. auch in h. Bzl. u. Bzn. Dimethyl- u. diäthylester ölig. — *Formalid* der *N-(4-Chlorphenyl)anthranilsäure*,  $C_{14}H_{10}O_2NCl$ , lange, fast farblose Kristalle, F. 131–132° aus Lg., ll. in Bzl., A. u. Eg., schwerer in Ä., swl. im k. Lg. — *Nitril*,  $C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$ , prismatische Kristalle aus verd. Eg. u. A. F. 146–148°. — *4-Chlor-N-diphenylglycino-carbonsäure*,  $C_{15}H_{11}O_4NCl$ , schwach gelbliche Kristalle aus verd. A. F. 184–186°, ll. in A., Ä. u. Eg., wl. in Bzl. — *N-Phenylindoxyl* (V.), beim Erhitzen von Diphenylglycino-carbonsäure mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stdn. u. Verseifen der gelblichbraunen harzigen Acetylverb. mit konz. NaOH. Mit W. verd. Lsg. in  $NH_4Cl$ -Lsg. filtriert. Braungelbes, klebriges Harz, sl. in den gebräuchlichen organischen Mitteln mit gelber Farbe. Auch beim Erhitzen der Säure mit NaOH auf 190 bis 200° oder Na-Alkoholat. Beim Lösen in h. W. in Ggw. von etwas Hydrosulfit u. Abkühlen unter Luftabschluss schwach gelbliche Nadeln des Na-Salzes, auch aus diesem kein kristallines Prod. — *N-Phenylindoxylsäuremethylester*,  $C_{15}H_{13}O_3N$ , beim Kochen von Diphenylglycino-carbonsäuremethylester mit Na-Alkoholat. Nach Ansäuern mit Eg. schwach gelbliche Kristalle F. 114–115°. — *Äthylester*, F. 75–76°. — *N-(4-Chlorphenyl)indoxyl*,  $C_{14}H_{10}ONCl$ , aus 4-Chlor-N-diphenylglycino-carbonsäure, Kristallnadeln, aus  $CS_2$  gelbe Prismen, F. 110–111°, ll. in den üblichen Mitteln. Keine indigoide Farbstoffe aus Phenylindoxyl mit Isatin oder Isatinanilid erhalten. Mit aromatischen Aldehyden u. HCl anscheinend n. Kondensation nur beim 4-Chlorphenylindoxyl z. B. mit p-Nitrobenzaldehyd kristallines Prod. — *1-Phenylisatin-2-p-dimethylaminoanil*,  $C_{22}H_{19}ON_2$  (VI.) mit p-Nitrosodimethylanilin bei



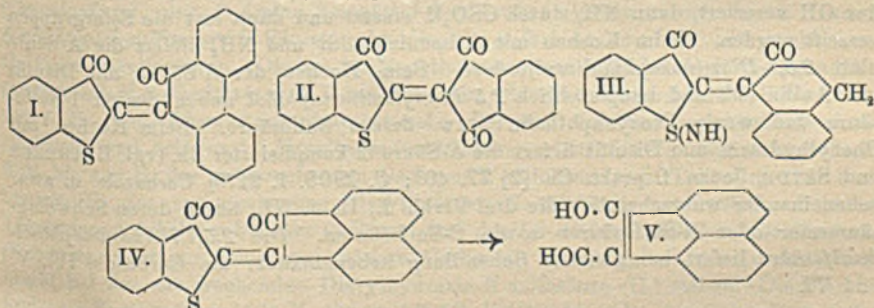
Ggw. von wenig Alkali in A. Prismatische Kristalle, F. 173° aus Lg.; wl. in k. A., Ä. u. Lg., ll. in Bzl. u. Essigester. Rotgelb l. in verd. HCl. Bei kurzem Kochen Spaltung in N-Phenylisatin. Hinsichtlich Farbstoffb. etwas träger als beim

entsprechenden Isatin- $\alpha$ -anilid. Mit  $\alpha$ -Naphthol keine B. von Phenylindolnaphthalinindigo, dagegen mit 3-Oxythionaphthen beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid B. von 2-(*N*-Phenylindol)-2-thionaphthenindigo,  $C_{22}H_{19}O_2NS$  (VII.), dunkelrote Nadelchen, wl. in den gebräuchlichen Mitteln, aus Dichlorbenzol kristallisierbar. Absorptionsspektrum: Maximum der Auslöschung bei  $\lambda = 535$ . *N*-Phenylindoxyl gibt beim Erwärmen mit Alkali u. Chlf. in A. wie Indoxyl (vgl. FRIEDLÄNDER und RISSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1929; C. 1914. II. 634) eine Farbrk. Blaugrüne Färbung, beim Ansäuern rotviolett. Mit Diazoniumverbb. B. von Azofarbstoffen. Aus Phenylindoxyl mit  $CH_3O$  in A. u. etwas NaOH Kondensationsprod., rötlich gelbe Prisinen, aus Essigester, wl. außer Bzl. F. oberhalb  $190^\circ$  unter Schwarzfärbung. Beim Erwärmen mit Säure intensive Blauviolett färbung unter B. eines ll. Küpenfarbstoffs. *N*-Phenylisatin, (PFÜLF, LIEBIGS Ann. 239. 222; STOLLÉ, D. R. P. 341112; C. 1922. II. 35), aus dem Anilid mit Säuren, s. o. Feiner beim Kochen der alkoh. mit Eg. versetzten Lsg. mit  $FeCl_3$  oder aus *N,N'*-Diphenylindigo in h. Eg. mit verd.  $HNO_3$  rote Nadeln, aus A. F.  $135-136^\circ$ . Beim Kochen mit überschüssiger NaOH B. von Acridin-*ms*-carbonsäure. — *N*-Phenylindirubin,  $C_{11}H_{11}O_2N_2$ , aus *N*-Phenylisatin u. Indoxyl in h. Eg. mit etwas HCl. Rotviolett, aus Eg. sternförmige Nadeln, F.  $238^\circ$ , l. in k.  $H_2SO_4$  mit schmutzig grüner Farbe, in w. B. einer in W. rot l. Sulfosäure. Absorption: Maximum der Auslöschung  $\lambda = 550$ . — 3-(*N*-Phenylindol)-2-thionaphthenindigo,  $C_{22}H_{19}O_2NS$  (VII.), mit 3-Oxythionaphthen analog. Aus Bzl. rote Nadeln, in k.  $H_2SO_4$  schmutzigbraun l, beim Erwärmen Sulfurierung unter Violettfärbung. Absorption: Maximum der Auslöschung  $\lambda = 500$ .

*N*-(4-Chlorphenyl)isatin,  $C_{14}H_9O_2NCl$ , aus *N*-4-Chlorphenylindoxyl. Gelbe Nadeln, aus A., F.  $197-198^\circ$ , ll. in Bzl., schwerer l. in k. A. u. Eg. — *Na-Salz* der *N*-(4-Chlorphenyl)isatinsäure, sternförmige Nadeln, zwl. Gibt beim Kochen der alkal. Lsg. leicht 4-Chloracridin-*ms*-carbonsäure. — Der Küpenfarbstoff aus *N*-(4-Chlorphenyl)-isatin u. 3-Oxythionaphthen ist etwas blautichiger als der Cl-freie. — *N,N'*-Diphenylindigo,  $C_{20}H_{19}O_2N_2$ , durch Oxydation von *N*-Phenylindoxyl in schwach alkal. Lsg. k. mit  $K_3Fe(CN)_6$ . Aus Eg. oder Xylol fast schwarz glänzende Tafeln, ll. in höher sd. Mitteln, auch in k. Bzl. und A. beträchtlich. Lsgg. blaugrün, in stärkerer Konz. rot durchscheinend. Im Absorptionsspektrum dunkler Streifen mit Maximum der Auslöschung bei  $\lambda = 630$ . Schm. bei hoher Temp., bei weiterem Erhitzen violetter Dampf. Mit alkal. Hydrosulfit schwach gelbe Küpe, aus der Baumwolle wenig, Wolle in satten, bläulichgrünen Tönen von geringer Echtheit angefärbt wird. Beim Kochen in Eg. mit einem Tropfen verd. HCl wird die blaugrüne Lsg. über schmutzigrün braun, mit W. flockiger Nd. In k. konz.  $H_2SO_4$  grün l., in Oleum blau unter B. einer Sulfosäure. In A. mit 1 Tropfen Alkali schmutzigrüne Färbung, beim Verd. oder Ansäuern unveränderter Farbstoff. Bei kurzem Erwärmen braungelbe Farbe, beim Ansäuern gelber, milchiger Nd., ölig, vermutlich *N*-Phenylindoxylaldehyd. In Ä. mit HCl violette (auf Zusatz von Alkali blauviolette) Färbung, beim Erwärmen mit etwas Anthranilsäure und HCl braungelbes, chrysanilsäureähnliches Prod. — *N,N'*-Bis-(chlor-4-phenyl)-indigo, aus 4-Chlordiphenylglycin-*o*-carbonsäure, Darst., Nusnce u. Verb. kaum verschieden von denen des Cl-freien Farbstoffs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1597—1607. 17/6. [4/4.] Darmstadt, Inst. f. org. Chem. d. techn. Hochschule.) BENARY.

P. Friedländer, Walther Herzog und G. v. Voss, *Über indigoide Farbstoffe der Phenanthren- und Indenreihe*. Die chemischen Eigenschaften der hergestellten Farbstoffe sind die typischen der Gruppe: Küpenb. und Aufspaltbarkeit durch Erhitzen mit starken Alkalien in 2 as. Teile. — 2-Thionaphthen-9-phenanthrenindigo,  $C_{21}H_{19}O_2S$  (I.), aus 3-Oxythionaphthen u. Phenanthrenchinon in sd. Eg. in Ggw. von etwas konz. HCl. Mit A. und Ä. gewaschen, aus Nitrobenzol dunkelviolette, fast

schwarze Krystalle, fast unl. in niedrig sd. Mitteln außer Pyridin. In  $H_2SO_4$  violett l. Mit alkal. Reduktionsmitteln gelbe Küpe, die Textilfasern trübviolett färbt. Mit Essigsäureanhydrid aus der sehr oxydablen Leukoverb. beim Erwärmen *Diacetyl-deriv.*,  $C_{20}H_{16}O_4S$ , aus Xylol schwach grünliche Krystalle. 9-Oxyphenanthren-10-aldehyd war aus dem Farbstoff mit Alkalien nicht isolierbar, da er sehr widerstandsfähig ist und erst bei Temp. verändert wird, bei denen der Aldehyd zers. wird. — Der ähnlich gebaute *Thionaphthenacenaphthenindigo* (Thioindigoscharlach 2G) (IV.) zerfällt leichter in *Thiosalicylsäure* und *Acenaphthenon-1-aldehyd*,  $C_{15}H_8O$ , (V.), beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 90–100°. Orangerote Nadeln eines K-Salzes, in W. l. Aus der Lsg. mit Säuren Flocken aus h. W. schwach grünlich gelb. F. 163°, ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl., Lg., Ä., fast unl. in k. W. Ziemlich zers., l. in Soda. In verd. A. mit  $FeCl_3$  Rotfärbung. — *Phenylhydraxon*,  $C_{16}H_{14}ON_2$ , gelbe Nadeln, F. 170° (Zers.). — *Methyläther*,  $C_{14}H_{10}O_2$ , aus dem Aldehyd mit  $(CH_3)_2SO_4$  in  $Na_2CO_3$ -Lsg. Farblose Nadeln. — *Phenylhydraxon*,  $C_{20}H_{16}N_2O$ , aus verd. A., F. 172°. — 2-Indanon ( $\beta$ -Ketohydrinden) (SPIEKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1541; C. 93. I. 326; HEUSLER u. SCHIEFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 29; C. 99. I. 478) vereinigt sich mit reaktionsfähigen Aldehyden im Verhältnis 1:2. Verb.  $C_{23}H_{14}O_5N_2$ , aus w. Lsg. von  $\beta$ -Indanon und p-Nitrobenzaldehyd in Eg. mit einigen Tropfen konz. HCl. Wl. gelbe Nadeln, aus Nitrobenzol, von hohem F. — Verb.  $C_{23}H_{16}O_5$ , aus  $\beta$ -Indanon und p-Oxybenzaldehyd, analog. Aus Eg. gelbe, glänzende Nadeln, F. ca. 265° unter Zers., l. in NaOH orangerot, in konz.  $H_2SO_4$  blauviolett, wl. in A., Ä., Bzl. — Aus  $\beta$ -Indanon mit  $\alpha$ -Isatinchlorid nur B. von Farbstoffen des Typus III. — 2-Indol-1-indanindigo,  $C_{17}H_{11}O_2N$  (III.), aus den Komponenten in Bzl. oder

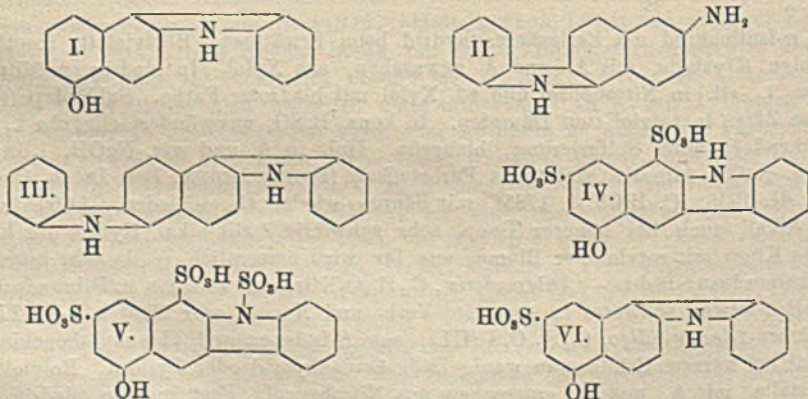


aus  $\alpha$ -Isatinanilid mit Essigsäureanhydrid beim Erwärmen. Blauviolette rosettenförmige Krystalle, mit A. und Ä. gewaschen, aus Xylol. In niedrig sd. Mitteln kaum l., zll. in Nitrobenzol und sd. Xylol mit blauroter Farbe. Sublimiert (teilweise Zers.) in rotvioletten Dämpfen. In konz.  $H_2SO_4$  unverändert olivgrün l., in rauchender, unter Sulfurierung, blaugrün. Unl. in A. und wss. NaOH, l. in w. alkoh. NaOH intensiv violett als Farbstoffsalz (FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1035; C. 1908. I. 1785), mit Säuren wieder abgeschieden. Aufspaltung mit Alkali auch bei höherer Temp. sehr schwierig. Mit alkal. Hydrosulfit hellgelbe Küpe mit rotvioletter Blume, aus ihr wird namentlich Wolle sehr intensiv dunkelbordeaux färbt. — *Dibromderiv.*,  $C_{17}H_{10}O_2NBr_2$ , aus Indanon u. Dibromisatinchlorid, etwas schwerer l., sonst im Verh. und Nuance sehr ähnlich. — 2-Thionaphthen-1-indanindigo,  $C_{17}H_{10}O_2S$  (III.), aus  $\beta$ -Indanon und Thionaphthenchinon-2-anil bei kurzem Erhitzen in wenig Essigsäureanhydrid oder Pyridin. Rotviolette Krystalle, mit A. und Ä. gewaschen aus Nitrobenzol. Fast unl. in niedrig sd. Mitteln, l. in h. Nitrobenzol rot, in  $H_2SO_4$  (unverändert) trübgrün. Färbt aus gelber Hydrosulfitküpe Textilfasern wesentlich rotstichiger als der entsprechende Indolfarbstoff. — 2-Thionaphthen-2'-indonindigo,  $C_{17}H_8O_2S$  (II), analog aus 2-Thionaph-

thbenchinonil und  $\beta$ -Indandion. Feine rotviolette Nadeln, zll. in Chlf. und Eg., wl. in den üblichen niedrigsd. Mitteln. Sublimiert in orangefelben Dämpfen. Konz.  $H_2SO_4$  löst smaragdgrün, 10%ig. NaOH beim Erwärmen gelb. Aufspaltung in Thiosalicylsäure und Indandionaldehyd (FRIEDLÄNDER und FELIX, Monatshefte f. Chemie 31. 55; C. 1910. I. 1787) erst bei energischer Einw. Bei Red. mit Soda und Hydrosulfit 2 Phasen. Zuerst braunstichig violette Lsg., daraus dunkelviolette Kryställchen eines Farbstoffsalzes. Mit Eg. Farbstoffsäure, in Essigester violett l. Mit alk. Blutlaugensalz Rückb. des Farbstoffs. Bei weiterer Red. hellere, braune Küpe, vermutlich unter Beteiligung auch der zweiten CO-Gruppe des Indandions. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1591—96. 17/6. [4/4.] Darmstadt, Org. chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BENARY.

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. IX. Über das Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtholsulfosäure (A-Säure) bei den Sulfitreaktionen. (VIII. vgl. BUCHERER und SONNENBURG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 1; C. 1910. I. 1510, vgl. auch Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 129; C. 1922. I. 1234.) 2,1,5-Naphthylamin-disulfosäure konnte beim Kochen mit Disulfit nicht in den entsprechenden Naphthol-schwefligsäureester umgewandelt werden; nach dem Kochen mit Disulfit u. Anilin ließ sich Phenylaminonaphthalindisulfosäure nachweisen, aber nicht isolieren. 2,5,1-Aminonaphtholsulfosäure (A-Säure) liefert mit Disulfit überraschenderweise den Dischwefligsäureester der 2,5,1-Dioxynaphthalin-sulfosäure. Diester der Naphthalinreihe waren bisher unbekannt. Die Sulfosäuregruppe wird hier noch leichter eliminiert als in der A-Säure. Es wurde nachgewiesen, daß in der A-Säure zuerst das OH verestert, dann  $NH_2$  durch  $OSO_2H$  ersetzt und dann erst die Estergruppen verseift werden. Beim Kochen mit Ammoniumsulfid und  $NH_3$  liefert die A-Säure glatt 2,5,1-Diaminonaphthalinsulfosäure. Beim Kochen der A-Säure mit Disulfit und Anilin entstand hauptsächlich 2,5-Phenylaminonaphthol neben dessen 1-Sulfosäure und wenig Dioxynaphthalin bzw. dessen Sulfosäure. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Disulfit liefert die A-Säure in komplizierter Bk. (vgl. BUCHERER und SEYDE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 403; C. 1908. I. 2176) Carbazole u. zwar nebeneinander wahrscheinlich die drei Verbb. I, II. u. III., bzw. deren Schwefligsäureester oder N-Sulfosäuren sowie C-Sulfosäuren. Die 2,5,1,7-Aminonaphthol-disulfosäure liefert bei gleicher Behandlung nebeneinander die Carbazole IV., V. und VI.



Versuche. Dischwefligsäureester der 2,5-Dioxynaphthalin-1-sulfosäure. — Na-Salz,  $C_{12}H_8O_2S_2Na_2$ . Nadeln aus W., kuppelt erst nach einiger Zeit infolge von Verseifung mit Diazoverbb. — 2-Phenylamino-5-naphthol, klebrige Flocken, die sich

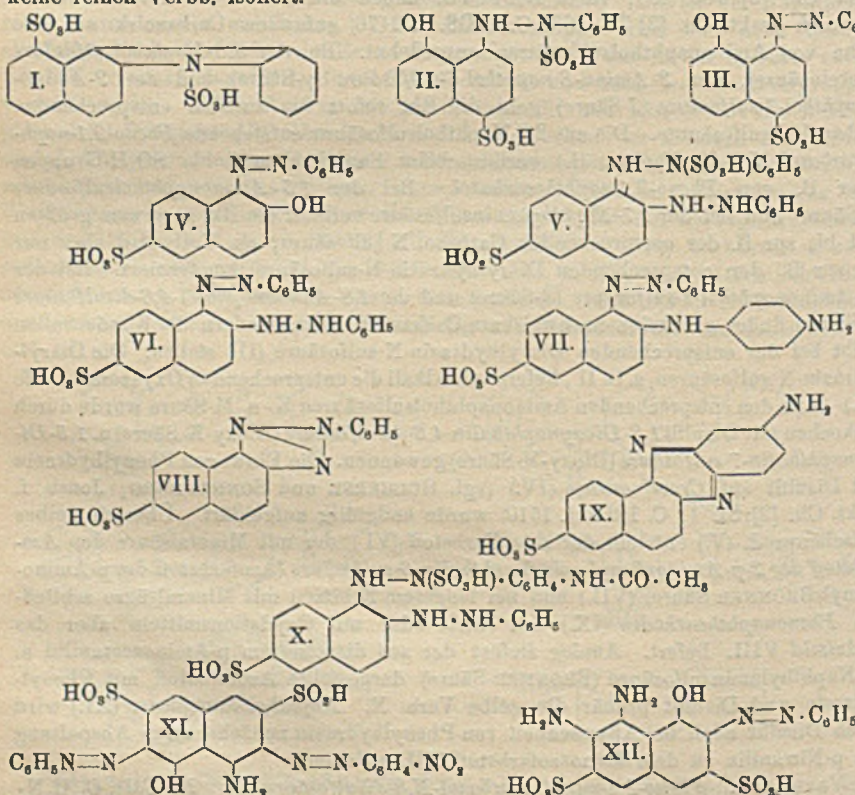


nicht reinigen ließen. — *Benzoylverb.*,  $C_{18}H_{17}O_2N$ . Nadeln mit Eg. + W., F. 128,5°. — *2,5-Naphthylendiamin-1-sulfosäure*,  $C_{10}H_9O_2NS$  Tafeln aus W. 0,436 g l. in 1 l k. W., 1,349 g in 1 l h. W., gibt mit diazotiertem p-Toluidin braunroten Nd. und mit  $HNO_3$  eine Tetrazoverb., liefert beim Kochen mit Mineralsäuren 1,6-Naphthylendiamin. — *5-Oxy-2,1-Phenonaphthocarbazol* (I), Krystalle aus Ä. und Lg., F. 215°. — *2-Amino-5,6-carbazol* (II), krystallinische Flocken, läßt sich diazotieren und kuppelt dann mit R-Salz. — *2,1-5,6-Diphenonaphthodis-carbazol* (III?), hellbraunes Pulver aus A. + Lg., F. 209°; gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ , gibt mit  $HNO_3$  schnell verschwindende Grünfärbung. — *5-Oxy-2,3-phenonaphthocarbazol-1,7-disulfosäure* (IV.) *Na-Salz*,  $C_{16}H_{15}O_2NS_2Na_2$ , gelbe Nadeln, Lsg. in Alkali fluoresciert grün. Die entsprechende *1,7-N-Trisulfosäure* (V.) wurde nur in Form brauner harziger Flocken erhalten. Die *5-Oxy-2,3-phenonaphthocarbazol-7-monosulfosäure* (*Carbazol-J-Säure*) (VI.) konnte nur in Form ihres *p-Toluolazofarbstoffs*,  $C_{28}H_{15}O_2N_3SNa_2$ , isoliert werden. Mikrokrystallinische Flocken, violettrot l. in konz.  $H_2SO_4$ , beim Verdünnen fällt ein brauner Nd., der sich über Blau nach Rot verändert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 253—76. März 1922. [31/8. 1921.] POSNER.

Hans Th. Bucherer und Walther Zimmermann, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxyverbindungen. X. Über das Verhalten des Phenylhydrazin-Disulfidgemisches, insbesondere gegenüber Aminonaphtholsulfosäuren und Azofarbstoffen.* (IX. vgl. BUCHERER und WAHL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 253; vorst. Ref.) Vff. haben die von BUCHERER und SEYDE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 403; C. 1908. I. 2176) gefundene Carbazolrk. auf eine Reihe von Aminonaphtholsulfosäuren ausgedehnt. Bei der *2,8-Naphtholsulfosäure* (*Croceinsäure*), der *2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure* ( $\gamma$ -Säure) und der *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure* (*J-Säure*) geht die Rk. sofort bis zu den entsprechenden Carbazol-N-sulfosäuren. Die aus *2,8-Naphtholsulfosäure* entstehende *Pheno-2,1-naphthocarbazol-N,8-disulfosäure* (I.) verliert beim Sauerkochen beide  $SO_3H$ -Gruppen unter B. von *Pheno-2,1-naphthocarbazol*. Bei der *1,5-Aminonaphtholsulfosäure* (*M-Säure*) und bei der *1,7-Naphthylaminsulfosäure* verläuft die Rk. zwar zum größten Teil bis zur B. der entsprechenden Carbazol-N-sulfosäure, ein Teil wird aber nur bis zur B. der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfosäure kondensiert. Bei der *1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure* (*S-Säure*) und der *1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure* (*K-Säure*) findet gar keine nachweisbare Carbazolb. statt, sondern die Kondensation bleibt bei der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfosäure (II.) stehen. Die Diarylhydrazin-N-sulfosäuren, z. B. II, liefern mit Alkali die entsprechenden Oxyazofarbstoffe (III.). Aus den entsprechenden Aminonaphtholsulfosäuren K- u. M-Säure wurde durch Umkochen mit Disulfid *1,8-Dioxy-naphthalin-4,6-disulfosäure* (*Dioxy-K Säure*) u. *1,5-Dioxy-naphthalin-7-sulfosäure* (*Dioxy-M-Säure*) gewonnen. Die Einw. von Phenylhydrazin und Disulfid auf *Croceinorange* (IV.) (vgl. BUCHERER und SONNENBURG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 1; C. 1910. I. 1510) wurde endgültig aufgeklärt. Über ein gelbes Zwischenprod. (V.) entsteht der rote Farbstoff (VI.), der mit Mineralsäure den *Azofarbstoff der 2-p-Aminophenylaminonaphthalin-6-sulfosäure* (Azofarbstoff der p-Aminophenyl-BRÖNNER Säure) (VII.) und bei längerem Erhitzen mit Mineralsäure schließlich *Phenonaphtheurhodin* (IX.) mit Nitrit oder mit Oxydationsmitteln aber das  $\psi$ -Azimid VIII. liefert. Analog liefert der aus diazotiertem p-Aminoacetanilid u. *2,6-Naphthylaminsulfosäure* (BRÖNNER-Säure) dargestellte Azofarbstoff mit Phenylhydrazin und Disulfid primär die gelbe Verb. X. *Naphtholblauschwarz* (XI.) wird durch Disulfid auch bei Abwesenheit von Phenylhydrazin zunächst unter Abspaltung von p-Nitranilin zu dem Monoazofarbstoff XII. reduziert.

Versuche. *Pheno-2,1-naphthocarbazol-N,8-disulfosäure* (I.) *Na-Salz*,  $C_{16}H_{15}N(SO_3Na)_2$ , Nadeln aus A. — *Pheno-2,1-naphthocarbazol*, Krystalle aus A., F. 132°. — *Acetylverb.*, Blättchen aus A., F. 149°. — *Pheno-1,2-naphthocarbazol-7-sulfosäure*. Aus

1,7-Naphthylaminsulfosäure mit Phenylhydrazin und Disulfit beim Sauerkochen, Nadelchen, swl. — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{10}NSO_2Na$ , swl. Beim Erhitzen mit Alkali liefert dasselbe Reaktionsprod. *1-Benzolazonaphthalin-7-sulfosäure*. *Na-Salz*,  $C_{16}H_{11}N_2SO_2Na$ , gelbe Blättchen aus verd. A., wl. in k. W., carminrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Die analog aus 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure ( $\gamma$ -Säure) entstehende *Carbazol- $\gamma$ -Säure* konnte gar nicht, die mit p-Tolylhydrazin entstehende *Tolu-8-oxy-2,1-naphthocarbazol-6-sulfosäure* nur in Form ihres p-Toluidinazofarbstoffs isoliert werden. — Auch die *Carbazol-J-Säure* (*Pheno-2,1-naphthocarbazol 5-oxy-7-sulfosäure*) wurde nur als Harz erhalten. Ihr *p-Toluidinazofarbstoff*,  $C_{23}H_{18}ON_2SO_2Na$ , bildet grünlich glänzende Nadeln aus Eg., zwl. in W., ll. in A., und färbt Baumwolle rot. — *Carbazol-M-Säure* (*Pheno-1,2-naphthocarbazol-5-oxy-7-sulfosäure*). *Na-Salz*,  $C_{16}H_{10}ONSO_2Na$ , opalisierende Blättchen aus verd. Na-Acetatlg., gibt mit diazotiertem p-Toluidin einen wl. rotvioletten, mit tetrazotiertem Benzidin einen swl., schwarzblauen Farbstoff. 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure liefert mit Phenylhydrazin und Disulfit die nicht isolierbare *1-Phenylhydrazino-8-naphthol-4-sulfosäure*, aus der mit Alkali *1-Benzolazo-8-naphthol-4-sulfosäure* entsteht — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{11}ON_2SO_2Na$ , rote Kristalle aus verd. Sodalg. — *1,8-Dioxynaphthalin-4,6-disulfosäure* (Dioxy-K-Säure) aus K-Säure mit Disulfit, gibt mit diazotiertem p-Toluidin wl. carminroten Farbstoff und bei langem Kochen mit konz. HCl die schon bekannte *1,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure*. Beim Kochen der K-Säure mit Phenylhydrazin u. Disulfit wurden keine reinen Verbb. isoliert.



*1,2-Diphenylhydrazino N,6-disulfosäure* (V.), aus Croceinorange B mit Phenylhydrazin und Disulfit. — *Na-Salz*,  $C_{21}H_{13}N_4(SO_2Na)_2$ , gelbe Nadeln aus verd. A.

Gibt beim Erhitzen mit wss. NaOH 1-Benzolazo-2-phenylhydrazinonaphthalin-6-sulfosäure (VI). — *Na-Salz*,  $C_{22}H_{17}N_4SO_3Na$ , rote Nadeln aus 80%ig. A. Liefert mit Zn-Staub in NaCl-Lsg. die schon bekannte 1,2-Naphthylendiamin-6-sulfosäure und beim Stehen mit konz. HCl 1-Benzolazo-2,p-aminophenylaminonaphthalin-6-sulfosäure (VII.), violett, swl. in W. — *Na-Salz*,  $C_{22}H_{17}N_4SO_3Na$ , Nadeln aus verd. Soda-lsg. — *Pseudoazimid* (VIII), farblose Krystalle aus W. — *Na-Salz*,  $C_{14}H_{10}N_2SO_2Na$ , sternspitze Nadelchen. — 1,p-Acetylamino-phenylhydrazino-2-phenylhydrazinonaphthalin-N-6-disulfosäure (X.). — *Na-Salz*,  $C_{24}H_{21}ON_6(SO_3Na)_2$ , gelbe Nadelchen aus verd. A., gibt mit Alkali einen roten Farbstoff. — 1-Oxy-2-benzolazo-7,8-naphthylendiamin-3,6-disulfosäure (XII) aus Naphtholblauschwarz. — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{13}ON_4(SO_3Na)_2$ , blautichigroter Nd. aus Sodalsg. mit HCl. Gibt bei der Kondensation mit Phenanthrenchion einen braunroten Farbstoff,  $C_{30}H_{16}ON_4(SO_3Na)_2$ , rötliche Nadelchen, rot l. in NaOH, mit Mineralsäure Umschlag nach Gelb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 277—315. März 1922. [1913.] Dresden, Techn. Hochschule.) POSNER.

Zoltán Földi, *Alkylierung von Aminen mit Sulfosäureestern*. (Vgl. ULLMANN u. WENNER, LIEBIGS ANN. 327. 120; C. 1903. I. 1220. F. L. HAHN u. H. WALTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1531; C. 1921. III. 657.) Die Rk. zwischen Sulfosäureestern und Aminen ist ebensowenig glatt, wie die zwischen Alkylhalogeniden und Aminen. Nur die tertiären Amine geben als einheitliches Endprod. quaternäre Salze, primäre und sekundäre Amine dagegen führen zu mehr oder minder einheitlichen Reaktionsprodd., weil aus dem, aus primärem Amin entstandenen sekundären Salz, die Base durch unverändertes primäres Amin teilweise auch dann in Freiheit gesetzt wird, wenn die primäre schwächer als die sekundäre Base ist. Die Rk. kann bis zur B. von quaternärem Salz fortschreiten. Dies läßt sich einigermaßen durch Anwendung eines Überschusses an Ausgangsamin vermeiden. Deren Sulfosäuresalze wurden immer in erheblicher Menge isoliert. Ein Zusammenhang zwischen Basizität der Amine und ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Sulfosäureester, wie bei den Phenolen, war nicht zu beobachten. Die Rk. ist beim Diphenylamin ebenso heftig wie beim Anilin und N-Methylanilin und beim Pyridin am heftigsten. Die Sulfosäuresalze der quaternären Basen sind meist stark hygroskopisch und in Chf. gut l.; die aus Pyridin und Papaverin zeigen sämtliche Eigenschaften der Cycloammoniumsalze. Verd. Alkali macht das Cycloammoniumhydroxyd frei, das mit Ä. oder Bzl. als Hydroniumbase resp. Isobase der wss. Lsg. entzogen werden kann. Konz. Alkali fällt sofort die Hydronium- bzw. Isobase. Die Sulfosäurepapaveriniumsalze zeichnen sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Alkali aus. Wie bei den Phenolen ist die Wrkg. der Benzolsulfosäureallylester auf Amine viel heftiger als die der Ester der gesätt. aliphatischen Alkohole. Zwecks quantitativer Best. der Reaktionsstufen wurde das Diazoniumsalz des primärenamins mit Phenol gekuppelt, das sekundäre ins Nitrosamin verwandelt, das quaternäre Salz meist direkt als wl. bestimmt. Primäre und sekundäre Amine führen meist zu einem, oft schwer trennbaren, Gemisch von Salzen primärer und quaternärer Amine.

*p-Toluidin* und *p-Toluolsulfosäuremethylester* vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, liefern beim Stehen nach einigen Tagen das *p-toluolsulfosäure Salz* des *p-Toluidins*, prächtige Würfel, F. 196—97°. Im Filtrat *N-Methyl-p-toluidin*. — *p-Toluidin* und Benzolsulfosäureallylester geben beim Kochen in Aceton glänzende Schuppen von *Benzolsulfosäuresalz* des *p-Toluidins*, F. 201°. In der Mutterlauge mit Alkali *N-Monoallyl-p-toluidin*,  $C_{10}H_{13}N$ , Kp.<sub>12</sub> 122—125°, rein über die Benzolsulfonylverb. — Methylierung von *Anthraniensäure* in Bzl. lieferte ein Gemisch *p-toluolsulfosäurer Salze* von methylierten Anthranilsäuren und unveränderter Säure. Beim Lösen in h.  $CH_3OH$  u. Fällen mit Ä., Nd. von *p-toluolsulfosäurem Salz* der Anthranilsäure, F. 225—227°. Aus der Mutterlauge *N-Methylanthraniensäure* mit Verlusten isolierbar. — *N-Diallylanthraniensäure*,  $C_{15}H_{15}O_2N$ , aus Anthranilsäure in sd.

Aceton mit Benzolsulfosäureallylester. Von *benzolsulfosaurem Anthranilsäure*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbliche feine Nadeln, F. 233—234° abgesaugt, Lsg. eingedampft, mit  $\text{NaOH}$  schwach alkal. gemacht dann mit Eg. schwach angesäuert u. ausgeäthert, rhomboederähnliche Krystalle, F. 86°. — *N-Methylanilin* und *p-Toluolsulfosäuremethylester* in sd. Aceton gaben glänzende, stark hygroskopische Schuppen von *p-toluolsulfosaurem Salz des Trimethylphenylammoniums*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 159°. Ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. u. W., wl. in Aceton. Mit wss. Alkali kein Nd. In der Mutterlauge *N-Dimethylanilin*. — *Diphenylmethylamin*, aus Diphenylamin u. *p-Toluolsulfosäuremethylester* auf dem Wasserbade neben Diphenylamin-HCl. Kp. 280° (unkorr.) (nach ULLMANN, LIEBIGS Ann. 327. 113; C. 1903. I. 1213 Kp. 291°).  $D_4^{15} = 1,056$ , mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A. nicht in jedem Verhältnis mischbar. — *Verb.*  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$ ,  $2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  aus h. konz. HCl mit gelbem Blutlaugensalz. Nadeln, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , mäßig l. in W., unl. in Ä; ziemlich unbeständig am Licht Blaufärbung. — *Diphenylallylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$ , bei vorsichtigem Erhitzen von Diphenylamin u. Benzolsulfosäureallylester in Bzl. Kp.<sub>12</sub> 185—190° bei gewöhnlichem Druck 320—325° mit merklicher Zers., gelbliches, wenig viscoses Öl, l. in den meisten organischen Mitteln, mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  n. A. nicht in jedem Verhältnis mischbar. Mit  $\text{HNO}_3$  intensiv violette Färbung. — Mit  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  wl. saures Salz,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . — *p-toluolsulfosaures N-Methylpyridinium*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ , aus Pyridin u. *p-Toluolsulfosäuremethylester*, heftige Rk. Aus Amylalkohol u. Aceton F. 136—137°. Sehr hygroskopisch, enorm l. in Chlf., sl. auch in Alkoholen u. W. — *Benzolsulfosaures N-Allylpyridinium*, sehr hygroskopisch Spielend l. in Chlf., W., A., unl. in Ä., Bzl. In wss. Lsg. mit  $\text{HgJ}_2$ , KJ in W. Doppelsalz,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{HgJ}_2$ . — *p-toluolsulfosaures N-Methylpapaverinium*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{NS}$ , aus Papaverin u. *p-toluolsulfosaurem Methyl* in Chlf. im Rohr. Mit Lsg. gefällt. F. 171°, ll. in Chlf., weniger in W., daraus mit 1 Mol. W. schwach gelbliche Krystalle. Citronengelbe Schmelze. In W. farblos, in Chlf. schwach gelb l. Aus wss. Lsg. mit konz.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. unverändert fällbar. Aus konz. wss. Lsg. mit starkem  $\text{NH}_3$ , Würf. — *Benzolsulfosaures N-Allylpapaverinium*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{NS}$ , F. 174—175°. W.-frei schwachgelbe Nadeln, mit 2 Mol. W. lebhaft citronengelbe Säulen. Tiefgelbe Schmelze. — *Benzolsulfosaures N-Allylbrucinium*,  $\text{C}_{89}\text{H}_{88}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ , aus Brucin u. Benzolsulfosäureallylester im Rohr in Bzl. Aus wss. Aceton Nadeln, ll. in W., A., Pyridin, Eg. Aus W. mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Schm. teilweise bei 148—150°, Aufblähen zwischen 150—160°, erstarrt dann wieder u. schm. bei 238° erneut. *Benzolsulfonyldiallylamin*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ , aus Benzolsulfamid-Na u. Benzolsulfosäureallylester in sd. Toluol. Mit  $\text{NaOH}$  versetzt, ausgeäthert. Gelbliches viscoses Öl, Kp.<sub>13</sub> 180—190°.  $D_4^{15} = 1,086$ . In der alkal. Mutterlauge *Benzolsulfonylallylamin*, F. 36°, Kp.<sub>10</sub> 197—199° (nach SOLONINA, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 640; C. 99. II. 868, F. 39—40°). — Sulfosäureester können auch zur Darst. von Nitrilen, wie die Alkylsulfate (WALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3215; C. 1907. II. 975) dienen. Verff. analog. Rkk. äußerst heftig. Ausbenten meist befriedigend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1535—1543. 17/6. [4/4.] Budapest, Wiss. Lab. d. Fabrik Chinoin.)

BENARY.

**J. H. Lorenzen, Cholesterin.** Zur Darst. von reinem Cholesterin aus den durch Operation entfernten Cholesterinsteinen der Gallenblase kocht man die gepulverten Steine mit wenig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -haltigem W. aus, wäscht aus, zieht mit Chlf. u. Ä. 1:3 bei gewöhnlicher Temp. unter häufigem Umschütteln aus und reinigt den Rückstand der filtrierten Lsg. durch Krystallisation aus 96%ig. A. (Apoth.-Ztg. 37. 176. 29/4. Berlin-Weißensee, AUGUSTE VICTORIA-Krankenhaus.)

MANZ.

**Erich Schmidt und Karl Braunsdorf, Zur Kenntnis der natürlichen Eiweißstoffe.** I. Mitteilung. Verhalten von *Chlordioxyd* gegenüber organischen Verbindungen. (Vgl. E. SCHMIDT und GRAUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1871; C. 1921. III. 1473.) Die durch den hydrolytischen Abbau der Eiweißstoffe bekannten Amino-

säuren sind teilweise gegenüber  $\text{ClO}_2$  beständig. Zu den beständigen gehören Glykokoll (auch Hydrochlorid und Äthylesterhydrochlorid), Phenylaminoessigsäure, Hippursäure, Betain (auch Hydrochlorid), Kreatin, Alanin, Phenylalanin, Valin, Leucin (auch Hydrochlorid), Asparaginsäure, Asparagi, Glutaminsäure und Serin, ferner Oxyprolin, Taurin und die von den genannten Aminosäuren abgeleiteten Peptide, wie Glycylglycin, Leucylglycin und Triglycin. Als indifferent erwiesen sich ferner die aliphatisch gebundene Aminogruppe u. ihre Alkylsubstitutionsprod., die Amido- und Imidogruppe, die OH-Gruppe in Alkoholen, sowie Oxysäuren, die freie u. veresterte Carboxylgruppe ein- u. mehrbasischer Säuren, die Nitrilgruppe, die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die den Aufbau homologer Reihen bedingt, ferner Ringsysteme, wie Bzl., Naphthalin, Cyclohexan, sowie Salze von Pyridin, Chinolin und Piperidin. Dagegen setzten sich mit  $\text{ClO}_2$  um: Tyrosin (sein Benzoylderiv.), 3,4-Dioxyphenylalanin, Tryptophan, Histidin u. Cystin. Dies beruht auf dem ungesätt. u. Phenolcharakter dieser Aminosäuren, ein- und mehrbasische Phenole reagieren mit  $\text{ClO}_2$ . Die Unbeständigkeit von Cystin ist auf die Gruppe C-S-S-C zurückzuführen, da Dialkylsulfide und überhaupt C-S-Verbb., wie Mercaptane und Thioharnstoff von  $\text{ClO}_2$  angegriffen werden. Ungesätt. C-Verbb. reagieren mit  $\text{ClO}_2$  (vgl. FÜRST, LIEBIGS Ann. 206. 78) wie Cyclohexen, Allylalkohol, Anethol, Zimtalkohol, Zimtaldehyd, Oleinsäure, Triolein, Harnsäure, Furfurol, Indol,  $\beta$ -Methylindol, aber nicht allgemein. Die Einw. unterbleibt bei Verbb., die am ungesätt. C-Atom eine Nitro- oder Carboxylgruppe tragen, wie  $\alpha$ -Crotonsäure, Fumar-, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und  $\beta$ -Nitroanethol. Außer den genannten Verbb. erwiesen sich als beständig gegen  $\text{ClO}_2$ : Urethan, Tetra- u. Pentamethylendiaminhydrochlorid, 1-Aminopropanol-(2)-Oxalat, Guanidinhydrochlorid, Tetramethylenammoniumchlorid, Cholinhydrochlorid, Acetamid, Chloracetamid, Propionamid, Phenylacetamid, s. Dimethyl-oxamid, Harnstoff, Biuret, Hydantoin; Aminoacetonitrilsulfat, Glycinamidhydrochlorid; Glutarsäureimid, Phthalimid, Äthylenglykol, Glycerin, Mannit, Kohlenhydrate (vgl. SCHMIDT, GRAUMANN, l. c.), Inosit;  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ , Stearinsäure, Benzoesäure, Oxalsäure, Adipinsäure, Trilaurin und Tristearin; milchsaures Äthyl, Weinsäure, Citronensäure, Chinasäure; Acetonitril, Benzonitril, Äthylencyanid. Bei den angreifbaren Verbb. erfolgt Rk. sofort oder nach einiger Zeit. Beim Tyrosin oder Dioxyphenylalanin unter Rotfärbung.  $\text{ClO}_2$  ist in der Histologie verwendbar, da die in vielen tierischen Geweben vorhandenen braunen oder schwarzen Farbstoffe, die Melanine, bei Einw. von  $\text{ClO}_2$  in Eg. (vgl. E. SCHMIDT und DUYSSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3244; C. 1922. I. 579) aufgehellt und so der mkr. Beobachtung zugänglich werden.  $\text{ClO}_2$  in Eg. ist als *Diaphanol* im Handel, wss. Lsgg. dienen als *Sporal* als Beizmittel für Saatgut. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1529—34. 17/6. [24/3.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

F. N. Guild, *Das Vorkommen des Terpinhydrats in der Natur*. Die früher vom Vf. in vergrabenen Fichtenstämmen aufgefundene Substanz (vgl. Am. Mineralogist 5. 155) erwies sich als *Terpinhydrat*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 216. Januar 1922. [21/11. 1921.] Tucson [Arizona], Univ.)

OHLE.

H. P. Kaufmann und M. Friedebach, *Über eine Wachsart aus Fichtennadeln und einige Abietinsäureester*. (Vgl. BOUGEAULT und BOURDIER, Journ. Pharm. et Chim. 29. 561; C. 1909. II. 458.) Extraktion der trockenen Nadeln mit Ä., Bzl. oder  $\text{CS}_2$  liefert eine zähfl. dunkelgrüne M., die einen harzigen Anteil enthält, der aus den holzigen Beimischungen herrührt und mit den, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Bestandteilen des Fichtenharzes übereinstimmt, ferner ein *Wachs*, von

diesen durch Ausziehen mit sd. A. trennbar, noch besser durch Extraktion mit k. Aceton und Dest. des Ungel. im Vakuum, dann Umlösen aus A. oder Eg. Weißes körnig krystallinisches Pulver, F. 64–65°. Die Verseifung (mit gesätt. alkohol. NaOH 4 Stdn. im Rohr) ergab die Ggw. höherer Alkohole, von denen Cetyl-, Ceryl- und Myrcylalkohol rein erhalten wurden. Sie waren hauptsächlich mit *Palmitin-, Stearinsäure* und *Oxypalmitinsäure* verestert. Letztere stimmt in physikalischen und chemischen Verh. mit der *Juniperinsäure* von BOUGEALT und BOURDIER überein. Die Unters. des bei Reinigung des Waxes in Aceton gel. Anteils ergab beim Verseifen mit sd. alkohol. NaOH und Ansäuern mit  $H_2SO_4$  eine dickfl. schwarze M., die  $KMnO_4$  reduzierte und aus der bei Dest. im Vakuum Stearinsäure gewonnen wurde, daneben ein Öl, das bei Oxydation mit 1% ig.  $KMnO_4$ -Lsg. auf dem Wasserbade neben *Buttersäure*, *Capron-* und *Caprylsäure* (?) und *Dioxystearinsäure* lieferte, deren B. auf *Ölsäure* schließen läßt. Beim Verdünnen der Verseifungslsg. schieden sich Flocken von *Phytostearin* (SALKOWSKISCHE Rk.) in geringer Menge aus. Bei der Dest. im Vakuum wurde noch die Ggw. von *Abietinsäure* festgestellt, die in dem in Aceton l. Anteil in Form eines Esters, wie auch Stearinsäure vorliegen muß. — Bei Einw. von abietinsaurem Ag auf Cetyljodid (ca. 5 Stdn. bei 140°) wurde ein *Abietinsäurecetyylester*,  $C_{20}H_{30}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$ , erhalten (vgl. Verss. von BENEDIKT und ULZER, Monatshefte f. Chemie 9. 580) von wachsähnlicher Beschaffenheit, F. 40°, schwach gelb, ll. in Aceton. — *Abietinsäuremyrcylester*,  $C_{20}H_{30}O_2 \cdot C_{13}H_{21}$  (mit Wolff), Darst. analog, F. 74°, schellackähnlich, sehr spröde, dunkelbraun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1508–17. 17/6. [24/3.] Jena, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

**Sabato Visco**, *Das alkohollösliche Eiweiß der Samen von Sorghum vulgare*.

1. Mitteilung. *Extraktion und Identifizierung*. Das feinst verriebene Mehl der von Spelzen befreiten Samen wird mit 70% ig. A. bei 55–69° erschöpfend ausgezogen, die abgegossenen Extrakte werden durch Eingießen in Salzwasser gefällt, die mit Wasser gewaschene Fällung wieder mit 70% ig. A. behandelt, wobei eine bräunliche M. ungel. bleibt, die dunkelorange gelbe, durch W. fällbare Lsg. wird im Wasserbad verdampft, der Rückstand bei 110° getrocknet. Dieser Rückstand (mit 11,19% N) gibt ebenso wie das bei der 2. Behandlung mit A. ungel. gebliebene (13,61% N) folgende Rkk.: Unl. in Ä., PAe.,  $CS_2$ , Chlf., Aceton. Xanthoproteinrk., MILLONSCHE Rk., Biuretrk., Pb-Rk. positiv; mit Glyoxylsäure +  $H_2SO_4$  keine Violettfärbung; mit verd. HCl bei Erwärmen rötliche Färbung (Gegensatz zu Zein und Gliadin); mit alkal.  $\alpha$ -Naphthollsg. und konz.  $H_2SO_4$  Violettfärbung der Grenzschicht. Das neue Protamin, *Sorgein* genannt, muß daher frei von Tryptophan oder daran sehr arm sein. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 173–76. 1/6. 1921. Rom, Inst. f. physiol. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

**L. Rosenthaler**, *Beiträge zur Blausäurefrage*. 11. *Das Blausäureglykosid von Dimorphothea Ecklonis D. C.* (10. vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 641; C. 1922. I. 577.) *Dimorphothea Ecklonis D. C.* enthält in den Blättern 1,247, in den grünen Stengeln 0,374, in den älteren braunen Stengeln 0,143, in den Blütenköpfen 0,826% HCN, neben welcher auch Aceton in das Destillat übergeht. Das vorhandene Glykosid von F. 144° enthält 5,93 N, Glucose und ist mit *Linamarin* identisch. Freie HCN ist nicht vorhanden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 234–36. 4/5. Bern.) MANZ.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

**Olof Svanberg**, *Die Empfindlichkeit der Saccharase gegen ultraviolettes Licht und gegen Oxydationsmittel*. Untersucht wurde, in wie hohem Grade das Enzym gegen Lichtzerstörung durch Verunreinigung der Enzymlsg. geschützt ist, wie weit Verdrängung der Luft durch Wasserstoff die Lichtwrkg. herabsetzt, ob kleine Mengen  $H_2O_2$ , das Enzym schädigen, welchen Einfluß das sich bildende Ozon hat.

Zum Vergleich wurde die Wrkg. von Oxydationsmitteln auf Amylase herangezogen Saccharaselsgg. mit niedrigerem Trockensubstanzgehalt waren empfindlicher gegen die Bestrahlung als solche mit höherem. Die Beimengungen der Enzymelsgg. schützen also das Enzym, wie dies auch bei Hitzeinaktivierung und Inaktivierung durch Enzymgifte der Fall ist. Durch Einleiten von  $H_2$  wird die Lichtzerstörung aufgehoben. Dadurch wird es wahrscheinlich, daß die Wrkg. ultravioletten Lichtes größtenteils ein sekundärer, rein chemischer Effekt ist. Es bestätigte sich aber nicht, daß B. von  $H_2O_2$  für die Enzymzerstörung verantwortlich zu machen ist, denn Saccharase ist gegen  $H_2O_2$  fast unempfindlich. Die Empfindlichkeit gegenüber Ozon ist zwar größer, reicht aber zur Erklärung der destruktiven Wrkg. nicht hin. Amylaselsgg. sind gegen die untersuchten Oxydationsmittel viel empfindlicher. Hier könnte die Ozonempfindlichkeit die Enzymzerstörung im ultravioletten Licht erklären. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. No. 6. 1—17. 1921. [1/12. 1920.] Sep. v. Vf.)

LEWIN.

H. v. Euler und O. Svanberg, *Über den Phosphorgehalt gereinigter Saccharasepräparate.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 282; C. 1921. IV. 91.) Der schon früher festgestellte Zusammenhang zwischen dem Phosphorsäuregehalt der Saccharase und der Giftwrkg. der Ag-Ionen auf das Enzym gab Veranlassung zur elektrometrischen Unters. verschiedener Nucleinsäuren und ihrer Bestandteile hinsichtlich der Ag-Bindung. Es folgen hier die früher bestimmten Dissoziationskonstanten der Ag-Verb. mit Bezug auf Saccharase und Cystein und die anderen untersuchten Substanzen. In der Klammer ist der logarithmische Parameter mit log. Par. bezeichnet: Saccharase  $0,87 \cdot 10^{-6}$  (log. Par. 6), Cystein  $0,89 \cdot 10^{-6}$  (log. Par. 6), gekoppelte Nucleinsäure  $0,28 \cdot 10^{-7}$  (log. Par. 7—8), Guanylsäure  $4,2 \cdot 10^{-6}$  (log. Par. 5—6), Inosinsäure  $9,3 \cdot 10^{-5}$  (log. Par. 4), Adenylsäure  $1,85 \cdot 10^{-3}$  (log. Par. 3), Guanosin  $1 \cdot 10^{-4}$  (log. Par. 4), Adenosin  $5,0 \cdot 10^{-3}$  (log. Par. 2—3), Coffein  $4,9 \cdot 10^{-2}$  (log. Par. 1—2), Guanin rund  $10^{-4}$  (log. Par. 4?), Harnsäure rund  $10^{-4}$  (log. Par. 4?). Unter den verschiedenen Nucleinsäuren finden sich also Substanzen, deren V. im Saccharasemolekül eine ebenso plausible Erklärung für die Ag-Vergiftung des Enzyms abgibt, wie die an Cystein früher studierte SH-Gruppe. Die P-freien Purinbasen und Nucleoside aber besitzen die Fähigkeit zur Ag-Bindung nicht im entsprechenden Grade. Die starke Ag-Vergiftung der Saccharase kann also doch in Beziehung zum P-Gehalt stehen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. No. 12. 1—13. [27/4.] 1921. Sep. v. Vf.)

LEWIN.

G. Campanile, *Über eine Krankheit der Mandarinenfrüchte (Cytosporina citri-perda Camp.).* Die von der Krankheit befallenen Früchte zeigten auf der Schale dunkelbraune, später schwarz werdende Flecke, welche durch den Pilz Cytosporina citri-perda Camp. hervorgerufen werden. Die Lebensbedingungen des letzteren werden eingehend beschrieben. (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 5—12. März. Rom, Station für Pflanzenkrankheiten.)

GRIMME.

C. E. Duker, *Die Verdaubarkeit der Bakterien.* Lebende Bakterien und solche, die durch schwache Antiseptica getötet wurden, werden durch proteolytische Fermente nicht angegriffen. Läßt man A., Ä., Aceton oder Chlf. auf B. typhosus, B. coli oder Sarcina 24 Stdn. wirken, so werden nun durch Trypsin schnell Aminosäuren gebildet. Erhitzt man Bakterien im Autoklaven auf  $115^\circ$  oder kocht sie 10 Minuten, so werden B. typhosus, coli und pyocyanus angreifbar. Ebenso wirken Alkalien, die stärker sind als 0,1-n., nicht aber Säuren. (Brit. Medical Journ. 1922. I. 430—32. 18/3. London, Univ. College Hospital.)

SCHMIDT.

E. Wollman und M. Vagliano, *Über die Bedeutung der Mikroorganismen bei der Bildung von Vitaminen.* Untersuchungen über die Bildung von Wachstumsvitaminen durch den *Bacillus bulgaricus* und den *Amylomucor*  $\beta$ . (Vgl. WOLLMAN, C. r. soc. de biologie 85. 801; C. 1922. I. 470.) Verss. an jungen Ratten zeigen,

daß weder *Bac. bulgaricus* noch *Amylomucor*  $\beta$  das zum Wachstum nötige Vitamin B bilden. (C. r. soc. de biologie 86. 832—33. 29/4.\*) SCHMIDT.

**R. Bruynoghe und R. Appelmans**, *Die Neutralisierung der Bakteriophagen von verschiedener Herkunft*. Die von APPELMANS und WAGEMANS (C. r. soc. de biologie 86. 738; C. 1922. III. 388) gefundenen Verschiedenheiten zweier für den gleichen Keim lytischen Stämme finden sich auch in den mit ihnen gewonnenen antilytischen Seren wieder. (C. r. soc. de biologie 87. 96—99. 10/6. [27/5.\*] Brüssel.) SPIEGEL.

**André Gratia und Désiré Jaumain**, *Alexinbindungsreaktion und antigenistische Spezifität der lytischen Prinzipien*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 519; C. 1922. I. 980.) Mit antilytischen Coli- und antilytischen Streptokokkenserien wurden bald spezifische, bald bekreuzte Alexinbindungen beobachtet. Bzgl. der letzten Fälle ergab sich das gleiche, wenn statt der gel. Kulturen normale, lediglich gealterte als Antigen benutzt wurden. Man findet also ein gemeinsames Antigen in alten bakteriophagenfreien wie in bakteriophagenhaltigen Kulturen. Dieses Antigen kann also nicht der Bakteriophage sein, sondern wahrscheinlich unspezifische Zersetzungsprodd., die auf autolytischem Wege unter dem Einflusse des lytischen Prinzips oder des Alters in den Kulturen auftreten. Die Neutralisierungsrk. wird durch diese Stoffe nicht beeinflußt, gibt daher streng spezifische Resultate. (C. r. soc. de biologie 87. 99—101. 10/6. [27/5.\*] Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

**Hans v. Euler und Karl Myrbäck**, *Enzymchemische Beobachtungen*. I. *Über die Einwirkung fremder Enzyme auf Hefensaccharase*. II. *Über die Rolle der Phosphate beim Abbau der Kohlenhydrate*. I. Es wurde versucht, die Verunreinigungen der Saccharase durch hefefremde Enzyme aufzuspalten und durch Dialyse zu entfernen. Spaltung gelang mit Kulturen von *Bac. macerans* und *Aspergillus oryzae*, sowie mit dem Verdauungssaft von *Helix Pomatia*. Nach mehrtägiger Einw. der Kulturen und des Verdauungssaftes zeigte die Saccharase keine Abschwächung. Dagegen war es möglich, auf diesem Wege wenigstens einen Teil der hochmolekularen Verunreinigungen zu entfernen. — II. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 229; C. 1922. I. 283.) Bei der vergleichenden Veresterung von Glucose und Maltose ergab es sich, daß mit Maltose rund doppelt so viel Phosphat unverestert blieb als mit Glucose, und zwar in Ggw. von 5 cem 2,5<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Phenollsg. neben 12 g Glucose bzw. Maltose und 5 g trockener Unterhefe H. Vergleichende Gärungsverss. mit Rohrzucker und Maltose hatten ergeben, daß der Gärungsverlauf bei Ggw. von Toluol der gleiche ist. Nur zu Beginn der Rk. bewirkt Toluol eine Hemmung der CO<sub>2</sub>-Entw. Zum Schluß bemerken Vf., daß in keimenden und reifenden Samen eine weitgehende Isomerisierung der Kohlenhydrate stattfindet, wobei Glucose in linksdrehende Zucker übergeht u. teilweise wieder zurückgebildet wird. Damit eng verknüpft ist die Phosphatbindung. Wahrscheinlich spielt hier ein zuckerisomerisierendes Enzym eine Rolle. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 17. 1—15. [12/10.] 1921. Sep. v. Vf.) LEWIN.

**Paul Fabry**, *Bemerkung über den modifizierten, kein Indol mehr produzierenden Colibacillus*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 517; C. 1922. I. 982.) Der modifizierte Bacillus scheint auch das Alexinbindungsvermögen in hohem Maße, selbst gegenüber dem eigenen Serum verloren zu haben. (C. r. soc. de biologie 87. 113—15. 10/6. [27/5.\*] Liège, Lab. de bactériol. de l'Univ.) SPIEGEL.

**René van Saceghem**, *Übertragbare Septikämie des zahmen Kaninchens*. Bei einer sehr bösartigen Septikämie konnte Vf. aus allen Organen einen gramnegativen Coccobacillus isolieren, der im Blut nur selten und dann in kleinen Haufen zu finden war. Er ist klein, unbeweglich, bisweilen zu zweien, polymorph und gedeiht auf den üblichen Nährböden. (C. r. soc. de biologie 86. 281—82. 4/2.\* [28/1.] Ruanda, Lab. vét.) SCHMIDT.



C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Die experimentelle epidemische Encephalitis beim Kaninchen. Virus von intestinaler Herkunft.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 1189; C. 1922. I 473.) Das aus Fäkalien gewonnene Virus hat gleichen Charakter wie das aus Gehirn oder Pharynx. (C. r. soc. de biologie 87. 75—76. 10/6. [13/5.\*] Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Allgemeine Betrachtungen über die experimentelle epidemische Encephalitis beim Kaninchen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 75; vorst. Ref.) Die Erscheinungen, die Vff. mit ihrem aus verschiedenen Quellen in Schweden gewonnenen Virus hervorrufen, weichen von denen ab, die verschiedene Forscher in Amerika, Frankreich und der Schweiz fanden. Es kann sich um das gleiche Virus bei verschiedener Virulenz oder um verschiedene Virusarten handeln. Zur Klärung der Frage haben Vff. begonnen, ihr Virus einem Vergleich mit demjenigen des Herpes zu unterziehen. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 79; nachst. Ref.) (C. r. soc. de biologie 87. 77—79. 3/6. [13/5.\*] Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Herpesvirus und encephalitisches Virus.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 77; vorst. Ref.) Die von Vff. mit Herpesvirus bei Kaninchen erhaltenen anatomischen Veränderungen entsprechen durchaus den von anderen Autoren beschriebenen und demjenigen, die LEVADITY und seine Mitarbeiter als charakteristisch für epidemische Encephalitis angeben, sind aber ganz anderer Art als die durch schwedisches Encephalitisvirus erzeugten. (C. r. soc. de biologie 87. 79—82. 10/6. [13/5.\*] Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

W. Biedermann, *Die Regeneration der Diastase und ihre Abhängigkeit vom Sauerstoff.* (Vgl. Fermentforschung 5. 254; C. 1922. I. 764. Biochem. Ztschr. 127. 38; C. 1922. I. 880.) Die nach kurzer Einw. von Siedehitze (hierunter versteht Vf. Erwärmen im Wasserbade, bis dieses eben zu sieden beginnt) noch verbliebene diastatische Kraft des Speichels läßt sich durch Schütteln der unfiltrierten Fl. mit Luft aktivieren. Ein Rest so aktivierbarer Wirksamkeit bleibt auch bei 2—3 Min. langem Kochen (des Bades) noch erhalten. Noch deutlicher läßt sich diese Aktivierung an einer Lsg. der spezifischen Proteinsubstanz verfolgen, an welche die diastatische Wrkg. gebunden ist. Man erhält sie, wenn man recht wirksamen Speichel mit dem 3fachen Vol. absol. A. schüttelt, wobei sich Mucin in groben, weißen Flocken abscheidet, den nach 12—24 Stdn. entstandenen Bodensatz — fast ganz aus in W. l. „Speichelalbumose“ neben sehr wenig koaguliertem Eiweiß bestehend — abfiltriert und in so viel 0,5%ig. NaCl-Lsg. löst, als ursprünglich Speichel verwendet wurde. Auf Grund des Verhältnisses zwischen Erhitzungsgrad und Inaktivierung der Diastase nimmt Vf. an, daß Sauerstoff an das Ferment und den Fermentrest in irgendeiner Weise gebunden ist, und daß diese Bindung erst bei einer dem Kf. nahen Temp. gel. wird. Bei der „Regenerierung“ scheint das koagulierte Eiweiß in spezifischer Weise den O<sub>2</sub> auf den Fermentrest zu übertragen. Auch die Spaltung einer Amyloselsg. durch geeignete Salzlsg. wird durch vorheriges Schütteln beider mit Luft erheblich beschleunigt, auch durch Zusatz einer kleinen Menge Oxyhämoglobinlg. (Biochem. Ztschr. 129. 582—93. 23/5. [20/2.] Jena, Physiol. Inst.) SPIEGEL.

L. Berczeller, *Über die biologische Wertung der Nahrungsmittel*, Ausführliche Darst. von Unterss., über die bereits an anderer Stelle (Wien. klin. Wchschr. 34. 507; C. 1922. I. 211) berichtet wurde. (Biochem. Ztschr. 129. 217—358. 3/5. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

L. Sieffert, *Beiträge zur Vitaminfrage.* Bei den Verss. wurde eine vitaminfreie Grundnahrung aus durch Ä. extrahiertem Casein, Speck, Stärke, Rohrzucker, IV. 3.

Salzen und etwas Agar-Agar (als Ballaststoff zur Aufrechterhaltung der Darmtätigkeit) verabreicht, neben der als Vitaminzufuhr Butter, bezw. Malzextrakt und Ovomaltine gegeben wurde. Es ergab sich, daß sowohl die mit Faktor A (Butter oder Lebertran), als auch die mit Faktor B (Hefe) allein gefütterten Tiere Wachstumsstillstand und Gewichtsabnahme zeigten; es ist also zur Fortentw. die gleichzeitige Ggw. von Faktor A und B notwendig, wie sie in der verwendeten Ovomaltine enthalten waren, deren Fütterung sofort n. Entw. der durch Vitaminentzug zurückgebliebenen Tiere bewirkte. Bei den durch Vitaminmangel zurückgebliebenen Tieren ergaben sich auffällige Veränderungen der inneren Organe, so unelastisches wie trockenes Aussehen der Gewebe, gänzlicher Mangel des Fettpolsters, bis zu 100% erhöhter Hämoglobingehalt des Blutes; es tritt gegenüber dem n. entwickelten Tier ein typischer Unterschied in kolloidchemischer Beziehung auf, der beim vitaminfreien Tier durch weitgehende Wasserverarmung der Gewebe und Säfte gekennzeichnet ist. Die mit der Vitaminzufuhr eintretende Gewichtszunahme ist also in erster Linie durch starke Wasserretention zur Wiederherst. des für den n. Verlauf der Lebensprozesse erforderlichen Quellungszustandes neben der Neuausb. des Fettgewebes bedingt.

Die vitaminfrei ernährten Tiere zeigten sich geschlechtlich vollkommen indifferent; die Nachkommenschaft der mit Faktor A allein ernährten Tiere ging nach kurzer Zeit ein. Die Entziehung der Vitamine beim säugenden Muttertier hatte besonders in der ersten Jugend die gleiche Wrkg.; der Vitamingehalt der mütterlichen Nahrung geht also mit der Muttermilch in den Organismus der Nachkommenschaft über. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 301—5. 8/6. 313—19. 15/6. 329—35. 22/6. Bern, Lab. d. Dr. A. WANDER A.-G.) MANZ.

J. J. B. Macleod und H. J. Knapp, *Der Einfluß der Alkaliverabreichung auf die Harnausscheidung der Milchsäure und die mögliche Bedeutung der letzteren für die Erhaltung der Neutralität im Körper.* Nach intravenöser Darreichung von Alkali erscheint Milchsäure in beträchtlicher Menge im Harn, ohne daß die  $[H^+]$  des Blutes eine merkliche Änderung zu erfahren braucht. Die Milchsäuremenge des Harns während der Alkalianwendung entspricht nicht mehr als 5—6% des benutzten Alkalis. Dies ändert sich auch nicht, wenn die Alkalimenge auf einmal statt in längerer Zeit verabreicht wird. Nur in wenigen Fällen wurde eine deutliche Verminderung der Atmungsgeschwindigkeit beobachtet selbst bei Alkalimengen, die deutliche Verminderung der  $[H^+]$  in Blut und Harn bewirkten. Bei innerlicher Darreichung rufen selbst große Mengen Alkali, die  $pH$ ,  $NH_3$  u. titrierbare Acidität des Harnes ändern, nur geringe Zunahme dessen, was als Milchsäure angesprochen wird, in ihm hervor. (Amer. Journ. Physiol. 47. 189—207. 1/11. [30/7.] 1918. Cleveland [Ohio], Western Reserve School of Med.) SPIEGEL.

A. Desgrez, H. Bierry und F. Batherly, *Diabetes und Acidosis.* Läßt man Diabetiker zuerst fasten und bestimmt die in dieser Zeit ausgeschiedenen Kohlenhydrate und Acetonkörper und gibt dann die verabreichten Eiweiße, Fette und Kohlenhydrate in einem zueinander konstanten Verhältnis, so kann man zu Mengen gelangen, bei deren Verdauung nicht mehr Kohlenhydrate und Acetonkörper ausgeschieden werden als ohne Nahrungsaufnahme. Die verschiedenen Fette und Kohlenhydrate sind untereinander nicht gleichwertig. Auch die Ausscheidung der ketogenen und Ketonkörper geht nicht parallel. Auf ihre B. haben alkal. Salze keinen Einfluß. (C. r. soc. de biologie 86. 245—47. 4/2\*.) SCHMIDT.

F. Angelico, *Über die Umwandlungen der Salicylsäure im tierischen Organismus.* Vf. konnte aus dem Harn von Hunden nach innerlicher Verabreichung von Natriumsalicylat außer unveränderter Salicylsäure lediglich *Gentisinsäure*,  $C_6H_4(OH)_2 \cdot COOH$ , isolieren und vermutet, daß die *Uraminsalicylsäure* BALDONIS (Arch. Farmacologia

sperim. 8. 178; C. 1909. II. 846) lediglich unreine Gentisinsäure gewesen ist. (Arch. Pharmacologia sperim. 31. 8—12. 1/1. 1921. Messina, Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Ludwig Pincussen und J. L. Anagnostu, *Über die Beeinflussung der Fettsplaltung durch Strahlung*. Wurde n. Kaninchenserum mit hochkerzigem Glühlicht bestrahlt, so ergab sich in allen Fällen eine Abnahme der esterspaltenden Fähigkeit des Serums, gleichviel ob Monobutyryl oder Tributyrin angewandt wurde. Sie war deutlich für Monobutyryl, gering für Tributyrin, bei beiden Substanzen verstärkt auf Zusatz sensibilisierender Farbstoffe. Verss., welche über den Einfluß der Bestrahlung des ganzen Tieres auf das fettsplaltende Vermögen seines Serums angestellt wurden, zeigten zum Teil ein den beschriebenen Ergebnissen ähnliches Bild, in anderen Fällen dagegen erhebliche Abweichungen. (Biochem. Ztschr. 128. 268 bis 273. 7/3. Berlin, II. med. Klin. d. Univ.) BORINSKI.

H. Coutard, *Über die Erscheinungs- und Entwicklungsverzögerungen der durch die X-Strahlen verursachten Reaktionen der Haut und der Schleimhäute des Mundes und des Pharynx*. (Vgl. COUTARD und LAVEDAN, C. r. soc. de biologie 86. 666; C. 1922. III. 184.) Es wird darauf hingewiesen, daß der Eintritt der Rk. der n. Haut und Schleimhaut und die Entw. der dabei zu beobachtenden Symptome von schwankenden Zeitwerten sind und daß diese Unregelmäßigkeit bei der therapeutischen Anwendung der X-Strahlen wegen ihrer Bedeutung für Bemessung der Ruhepausen beachtet werden müssen. (C. r. soc. de biologie 86. 1140—42. 27/5.\* Paris, Inst. du radium.) SPIEGEL.

Wolfgang Heubner, *Probleme der allgemeinen Pharmakologie*. Betrachtungen über das Zustandekommen arzeulicher usw. Wrkgg. mit der Tendenz, zu zeigen, daß bisher weit mehr Probleme und Hypothesen als sichere Erkenntnis vorliegen. Besonders betont wird die Wahrscheinlichkeit kolloidchemischer Vorgänge. (Klin. Wchschr. I. 1289—93. 24/6. 1349—52. 1/7. Göttingen, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SP.

Rouzaud und Sérégé, *Vergleich der Wirkung der warmen Quellen von Vichy auf die Viscosität des Blutes, den arteriellen Blutdruck, die Urikämie und die Cholesterinämie*. (Vgl. ROUZAUD und THIÉRY, C. r. soc. de biologie 85. 962. 964; C. 1922. I. 778.) Die Wasser der Quellen von Hôpital and Grand Grille zeigen durchaus unterschiedliche Wrkg. Die erstere bewirkt Herabsetzung der Viscosität und des arteriellen Blutdrucks, die zweite dagegen Erhöhung. Der Cholesteringehalt des Blutserums wird durch die erstere beträchtlich vermindert, der Harnsäuregehalt bleibt unverändert oder erfährt eine leichte Vermehrung. Die Wasser der Grand Grille erzeugen eine beträchtliche Verminderung des Harnsäuregehalts im Gesamtblut und im Serum, eine geringere des Cholesterins in beiden. (C. r. soc. de biologie 86. 808—10. 29/4.\*) SCHMIDT.

K. Ullmann, *Arsenwirkung, Arsengewöhnung und Arsenvergiftung mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen therapeutischen Einverleibungsmethoden*. Übersichtsreferat. Aus den mitgeteilten Tatsachen und Untersuchungsergebnissen zieht Vf. Schlüsse über das Wesen der As-Wrkg. und die Zweckmäßigkeit der verschiedenen Darreichungsarten. Die weitaus vollkommenste Verarbeitung u. Speicherung im Organismus und dementsprechend auch nachhaltigste Heilwrkg. lassen sich durch die parenchymatösen Methoden erzielen. Die geringste Wirksamkeit besitzt infolge der raschen Ausscheidung der As-Verbb. aus Blut und Leber die intravenöse Zufuhr. In der Mitte steht die interne Darreichung. Unrichtig ist die Annahme, daß das Maß der Eliminationsgröße eines As-Präparates oder analog wirkender Heilstoffe in Urin und Kot auch der therapeutischen Wrkg. direkt proportional sei. Dieser Satz trifft gerade für die intravenöse Methode nicht zu. Dies gilt auch für P u. Sb, wahrscheinlich auch noch für viele andere Heilstoffe. (Wien. klin. Wchschr. 35. 455—58. 18/5. 479—83. 25/5. 502—6. 1/6.) BORINSKI.

**G. Joachimoglu**, *Die Pharmakologie des Arsenwasserstoffes*. Bemerkungen zu der Arbeit von MEISSNER (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 22. 310; C. 1922. II. 238). Bzgl. der angeblichen besonderen Affinität des Oxyhämoglobins zu AsH<sub>3</sub>, mahnt wechselnder Ausfall einzelner Verss. zur Vorsicht; besonders konnte Vf. keinen Unterschied zwischen CO-haltiger und CO-freier Blutlag. feststellen. — Besonders betont wird die Bedeutung des vom Vf. früher erbrachten Nachweises, daß Hämoglobin durch AsH<sub>3</sub> in Methämoglobin verwandelt wird. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 152—63. 7/6. [7/3.] Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**Cluzet und Chevallier**, *Der Einfluß der Einatmung von Thoriumemanation auf die Zellelemente des Blutes*. Setzt man Mehrschweinchen der Inhalation von Thoriumemanation aus, so beobachtet man während der ersten 2 Tage eine beträchtliche Vermehrung der weißen und roten Blutkörperchen. Dauert die Einw. länger an, so entwickelt sich eine Leukopenie, die besonders die Lymphocyten betrifft. Die Zahl der Erythrocyten erreicht am 2. Tag ein Maximum, das am 3. Tag bestehen bleibt, um dann langsam zur Norm zu sinken. (C. r. soc. de biologie 86. 432—33. 25/2. [20/2.\*] Lyon, Lab. de physique biol., radiol. et physiol. de l'Univ.) SCHMIDT.

**Cluzet und Chevallier**, *Über die Giftigkeit der Thoriumemanation bei verlängerter Einatmung*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86 432; vorst. Ref.) Unterwirft man Meerschweinchen der ununterbrochenen Einw. von Thoriumemanation, so sterben sie am 8. Tage ziemlich plötzlich, nach kurzer Dyspnoe. Der Appetit ist bis zuletzt nicht vermindert, die Gewichtsabnahme ganz unbedeutend, die CO<sub>2</sub>-B. zuletzt herabgesetzt, die Tiere bleiben aber ganz lebhaft. Bei der Sektion findet man intensive Hyperämie in der Leber, dem Knochenmark und den Lungen, die auch vereinzelte Infarkte zeigen. Das Präparat wurde in einer Menge von 200 bis 350 g verwandt, wovon 1 g 90,72 Millimicrocurie RaBr<sub>2</sub> entspricht. (C. r. soc. de biologie 86. 693—94. 25/3. [20/3.\*] Lyon, Lab. de phys. biologique, radiologie et physiothérapie de l'Univ.) SCHMIDT.

**Noël Fiessinger, Maurice Wolf und Gaston Blum**, *Die experimentellen Lebererkrankungen der Maus nach Einatmung von Tetrachloräthan*. Die Unterss., die mit Rücksicht auf die Verwendung des Tetrachloräthans bei der Herst. künstlicher Perlen und auf Beobachtungen an dabei beschäftigten Arbeiterinnen angestellt wurden, zeigen, daß die Verb. bei Inhalation ähnliche Störungen des Nervensystems hervorruft wie A. oder Ä. Die Empfindlichkeit ist individuell verschieden, auch scheint nach einer gewissen Zeit eine Gewöhnung einzutreten. Nach wiederholten Einatmungen magern die Tiere ab, verlieren die Freßlust, der Harn enthält Gallenfarbstoffe, und der Kot wird hell. Bei fortgesetzter Behandlung treten deutliche ikterische Erscheinungen auf, und die Leber zeigt dann parenchymatöse Degeneration mit Verfettung usw. (C. r. soc. de biologie 87. 19—20. 3/6.\* Paris, Hôp. Saint-Antoine.) SPIEGEL.

**Giambattista Franceschi**, *Der Methylalkohol vor Gericht*. (Vgl. Giorn. Farm. Chim. 69. 85; C. 1920. III. 463.) Eingehende Besprechung des reichhaltigen Schrifttums über die Giftigkeit des Methylalkohols. (Boll. Chim. Farm. 59. 409—13. 30/9. 497—502. 15/11. 1920.) GRIMME.

**Domenico Lo Monaco**, *Die Wirkung der Zucker auf die Sekretionen und ihre Anwendungen*. (Vgl. Arch. Farmacologia sperim. 17. 127. 25. 3; C. 1914. I. 1595. 1918. II. 642.) Der Mechanismus der Zuckerwrkg. wurde dahin festgestellt, daß kleine (sekretionssteigernde) Gaben das Epithel anregen und die Gefäße erweitern, große (sekretionsmindernde) die Funktion der sezernierenden Zellen hemmen und die Gefäße verengen. Daraus ergaben sich vielfache Anwendungen, so von konz. Lsgg. bei septischen Wunden (Schwinden des Sekretes und Förderung der Vernarbung), oberflächlichen und tiefen Blutungen, Keuchhusten und Asthma. Bei

Herzkranken vermindern die Injektionen den Blutdruck, begünstigen sie die Diurese, vermindern sie die Atmungsbeschwerden und erleichtern sie das Verschwinden von Ödemen. U. a. ist auch der Einfluß auf die Gallensekretion einzigartig, indem die Zucker bei kleinen Gaben als Chologoga, bei großen als Antichologoga wirken, ähnlich auf die Nierensekretion. Bei Ikterusfällen wurde keine Wrkg. beobachtet. Besonders wird die günstige Wrkg. bei Tuberkulose hervorgehoben; Mißerfolge, die einige Nachprüfer dabei beobachteten, dürften auf Benutzung zu wenig konz. Lsgg. beruhen. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 1—12. 1/1. 1921. [Juli 1920\*] Rom, Inst. f. physiol. Chemie der K. Univ.) SPIEGEL.

E. Podestà, *Die Saccharose bei Ozaena*. Bericht über Erfolge mit dem Verf. nach LO MONACO (vgl. vorst. Ref.). (Arch. Farmacologia sperim. 31. 13—16. 1/1. 17—21. 15/1. 1921. [April 1920\*] Parma, Univ.) SPIEGEL.

S. Marino, *Die Wirkung der subcutan injizierten Zucker auf die Leukocyten*. (Vgl. vorst. Ref.). Beobachtungen an Kranken mit Lungentuberkulose in gutem Ernährungszustande. Nach der 1. Injektion Steigerung der Leukocytenzahl zugunsten der polynucleären Neutrophilen, während die Lymphocyten oder in einigen Fällen statt ihrer die großen Mononucleären und die Übergangsformen sich vermindern. Bei Wiederholung der Injektionen zeigt sich Verminderung der Neutrophilen mit entsprechender Vermehrung der Eosinophilen. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 22 bis 32. 15/1. 1921. [Juli 1920\*] Rom, Inst. f. Physiol. Chemie d. Kgl. Univ.) Sp.

Attilio Busacca, *Die Wirkung der subcutan injizierten Zucker als allgemeines Stärkungsmittel*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Injektion großer Gaben wird Erhöhung des Körpergewichtes u. der Erythrocytenzahl an Menschen mit Knochenkrankungen und bei schweren Erschöpfungszuständen erreicht. LO MONACO nimmt als Ursache Übersekretion der Magensäfte und dadurch bessere Absorption der Nahrungsmittel an. Vf. glaubt, daß man auch an Ansammlung von Fett in den Organen zu denken habe. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 33—36. 1/2. 1921. [Juli 1920\*] Rom, Inst. f. physiol. Chemie d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Domenico Liotta, *Die Wirkung der Zucker bei Dauerwunden*. (Vgl. vorst. Ref.) Wie bei frischen Wunden, werden auch bei alten Schäden infolge von Trauma oder chirurgischen Eingriffen durch äußerliche Behandlung mit konz. Zuckerlsgg. gute Erfolge erreicht. Außer der antiseptischen Wrkg. dürften die gefäßverengernde u. die anregende Wrkg. daran beteiligt sein. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 37—40. 1/2. 1921. [Juli 1920\*] Rom, Inst. f. physiol. Chemie d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Attilio Busacca, *Die Wirkung der Zucker auf das Herz*. (Vgl. vorst. Ref.) Während *Lactose* sowohl in kleinen wie in großen Gaben den Blutdruck und die Amplitude der systolischen Ausdehnung steigert, die Gefäße erweitert u. die Pulszahl vermindert, wirken *Saccharose* u. *Glucose* zwar in beiden Formen, in großen Gaben stärker, ebenso auf Blutdruck u. Systole, vermehren aber in kleinen Gaben die Schlagzahl, während sie diese in großen Gaben vermindern und hier zugleich die Diastole erweitern. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 41—44. 1/2. 1921. [Juli 1920\*] Rom, Inst. f. physiol. Chemie d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Attilio Busacca, *Die Wirkung der Zucker auf das Herz*. (Vgl. Arch. Farmacologia sperim. 31. 41; vorst. Ref.) Ausführliche Wiedergabe des Versuchsmaterials und Erörterung des Wirkungsmechanismus unter Heranziehung der in der Literatur vorliegenden praktischen Erfahrungen und Deutungsverss. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 86—96. 15/3. 97—107. 1/4. 113—23. 15/4. 129—33. 1/5. 1921. 1 Tafel. Rom, Inst. f. physiol. Chemie d. Univ.) SPIEGEL.

U. Sarmmartino, *Die Wirkung der Zucker auf die Milchsekretion*. (Vgl. vorst. Ref. Vgl. auch Arch. Farmacologia sperim. 25. 146; C. 1918. II. 643.) Zusammen-

fassung und Erörterung der früheren Ergebnisse. (Arch. Pharmacologia sperim. 31. 45—48. 1/2. 1921. [Juli 1920\*.] Rom, Inst. f. physiol. Chemie d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

**Attilio Busacca**, *Über das Verhalten der Giftigkeit einiger Arzneimittel bei Injektion in zuckerhaltigem Medium*. I. Mitteilung. Die besondere Wrkg. des Zuckers (vgl. vorst. Ref.) modifiziert auch die Wrkg. gleichzeitig injizierter differenter Arzneimittel. Bei Anwendung der LO MONACOSCHEN (100%/ig) Zuckerlsg. wird die tödliche Dosis von *P, As, J, Morphin* und *Cocain* herabgesetzt. (Arch. Pharmacologia sperim. 31. 49—64. 15/2. 69—78. 1/3. 1921. Rom, Inst. f. physiol. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

**Charles M. Gruber** und **Otto S. Kretschmer**, *Die Wirkung von Adrenalin auf die durch die Injektion von Ermüdungsprodukten, Milchsäure und saurem Kaliumphosphat, hervorgerufene Ermüdung*. Gegen die durch Durchströmung mit d- oder l-Milchsäure oder  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  hervorgerufene Ermüdung des Muskels wirkt Adrenalin in gleicher Weise wie gegen die normal bei tätigen Muskeln eingetretene. In einigen Fällen blieb die Wrkg. aus; es zeigte sich dann, daß das Adrenalin in den betreffenden Muskeln auch keine Gefäßverengung herbeizuführen vermochte. (Amer. Journ. Physiol. 47. 178—84. 1/11. [24/7.] 1918. Univ. of Colorado.) SPIEGEL.

**Charles M. Gruber**, *Die antagonistische Wirkung von Epinephrin auf die durch die Durchströmung mit saurem Natriumphosphat hervorgerufene Ermüdung*. Nach BURRIDGE (Journ. of Physiol. 41. 285; C. 1911. I. 581) hat  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  auf Muskeln ähnliche Wrkg. wie die Ermüdungsstoffe  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Milchsäure und  $\text{CO}_2$ . Da diesen Adrenalin entgegenwirkt (vgl. vorst. Ref.), war es wahrscheinlich, daß es auch gegen den Effekt von jenem wirken würde. Die Veres. bestätigten dies. Wo deutliche Erholung des Muskels eintrat, zeigte sich der Durchgang der Durchströmungssfl. durch den Muskel fast völlig gehemmt. (Amer. Journ. Physiol. 47. 185—88. 1/11. [24/7.] 1918. Univ. of Colorado.) SPIEGEL.

**Klingmüller**, *Zur Behandlung der Haut- und Geschlechtskrankheiten mit Einführung unspezifischer Stoffe*. In der Richtung der unspezifischen Heilwrkg. lag die intradermale Anwendung von *Terpentin*, die schließlich vom Vf. auf bis zum Knochen reichende intraglutäale Injektionen 20—40%/ig. Lsgg. ausgedehnt wurden. Schädliche Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. Bei der Gonorrhoe wirken die Terpentininjektionen nicht abtötend auf die Gonokokken, sondern nur auf die entzündlichen und eitrigen Erscheinungen. Günstig waren die Erfahrungen bei Furunkulose, Pyodermie, Ekzem, Akne und allen Staphyloomykosen, ferner bei Lichen ruber. Die Wrkg. des Terpentins beruht nicht auf direkter Baktericidie, vielmehr verhindert es die reaktionsauslösenden Stoffe, an den Krankheitsherd zu gelangen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 169—75. 15/4. 1922. [17/5. 1921\*.] Kiel.) LEWIN.

**W. May**, *Apochin, eine Verbindung von Acetylsalicylsäure und Chinin*. Das früher *Aspochin* genannte Präparat enthält 51,6% Acetylsalicylsäure und 48,4% Chinin. Über günstige Wrkg. wird berichtet bei Anginen, Neuralgien, Dysmenorrhoe, Migräne, Asthma bronchiale, Arthritiden. (Münch. med. Wchschr. 69. 745. 19/5. Bad Kreuth.) LEWIN.

**A. Sigl**, *Albusol, ein neues Präparat zur Proteinkörpertherapie*. (Vgl. AMAN, Münch. med. Wchschr. 68. 743; C. 1921. III. 676.) Den Fortfall schädlicher Nebenwrkgg. soll Albusol dem Umstande verdanken, daß es ein von Salz befreites Milcheiweiß ist. Vertragen wurden Dosen bis zu 10 ccm bei intravenöser Injektion. Die nach Albusolbehandlung beobachteten anaphylaktischen Erscheinungen rechtfertigen es nicht, von einer Unschädlichkeit des Mittels zu sprechen. Bei chronischen Erkrankungen scheint das Präparat weniger wirksam zu sein als bei akuten. (Münch. med. Wchschr. 69. 743—45. 19/5. München, Med. Poliklin.) LEWIN.

Ch. Duprez, *Antianaphylaktische Wirkung der Lipoiden*. Der nach der Eindampfung des syphilitischen Antigens bleibende Rückstand aus dem Kalbsherzen unterdrückt beim Meerschweinchen den durch Pferdeeserum oder Agar-Agar erzeugten Shock. (C. r. soc. de biologie 86. 285. 4/2. [28/1.\*] Brüssel, Biochem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Alessandro Rossi, *Adrenalinglykosurie und Ernährungsglykosurie beim experimentellen Ikterus*. (Vgl. Arch. per le scienze med. 43. 156; C. 1921. I. 961.) Wie Vf. nach der mehrfach von ihm festgestellten Übereinstimmung der Wrkg. von Galle mit derjenigen des Adrenalins erwartete, ist beim experimentellen Ikterus die Adrenalinglykosurie erleichtert. Auf alimentäre Glykosurie übt dagegen Galle keinen Einfluß aus. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 79—80. 1/3. 81—85. 15/3. 1921. Padova, Kgl. Univ.) SPIEGEL.

B. Müller, *Über Behandlung von Haut- und Geschlechtskrankheiten mit Milchinjektionen*. Eine therapeutische Beeinflussung ist mehr bei Geschlechtskrankheiten als bei Dermatosen zu erwarten. Günstige Erfolge erzielte Vf. bei Epididymitis, bei gonorrhöischer Arthritis, Periurethritis und Prostatitis, ferner bei Ulcus molle. Angewandt wurden Aolan u. Caseosan. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 179—98. 15/4. 1922. [17/5. 1921.\*] Wien.) LEWIN.

Gottfried Trautmann, *Pepsinbehandlung bei Leukoplakie und anderen Verhornungsprozessen in der Mundhöhle sowie ihre Anwendung bei Hals-, Nasen- und Ohrenkrankheiten*. (Vgl. UNNA, Berl. klin. Wchschr. 57. 77; C. 1920. I. 395. Dermatol. Wchschr. 70. 113; C. 1920. IV. 211.) Die UNNASche Methode der partiellen Verdauung der Hornschicht soll in den genannten Fällen günstige Erfolge gezeitigt haben. Außer den Schleimhautkeratosen wurden narbige Verwachsungen im Nasenrachenraum, Strikturen im Larynx, in der Luftröhre, im Ösophagus günstig beeinflußt. Besonderen Wert scheint UNNAS Verdauungsgemisch dadurch zu haben, daß es den Transport von Medikamenten durch die porös gewordene Hornschicht begünstigt. (Münch. med. Wchschr. 69. 742—43. 19/5. München.) LE.

Nathan und Sack, *Über entzündungserregende Wirkung von Extrakten aus normaler und pathologisch veränderter Haut beim Meerschweinchen*. Extrakte aus n. Meerschweinchenhaut mit physiologischer NaCl-Lsg. bewirkten bei intracutaner Injektion Entzündung mit Infiltrat, doch nicht konstant, Extrakte aus entzündeter Haut regelmäßig u. schnell. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 391—94. 15/4. 1922. [17/5. 1921.\*] Frankfurt a M.) LEWIN.

Welehardt, *Die Behandlung der Haut- und Geschlechtskrankheiten mit Organismuswaschungen und parenteraler Einführung unspezifischer Stoffe*. Es wird bzgl. der Proteinkörpertherapie vor der unkritischen Anwendung der Bezeichnung „Umstimmung“ und Reaktionsänderung gewarnt. Bei der unspezifischen Therapie handelt es sich nur um eine Steigerung bereits vorhandener Funktionen. Die leistungssteigernde Eigenschaft der in Frage kommenden höhermolekularen Eiweißspaltprodd. ist nicht an eine besondere Labilität der Spaltprodd. geknüpft. Wiederholte Injektionen verschiedener chemischer Substanzen in kleinen Dosen bewirken die gleichen Symptome wie höhermolekulare Eiweißspaltprodd. z. B., wie Vf. zeigen konnte, kolloidales Pd, HCN oder Methylenblau. Der Stoffwechsel wird durch solche Injektionen in kurzen Intervallen derartig beeinflußt, daß wirksame Spaltprodd. im Körper entstehen, wie man sie in vitro durch Eiweißaufspaltung erhält und wie sie aus Muskelpreßsäften und anderen Organen als nicht dialysierende Abbauprodd. zu gewinnen sind. Die weniger hochmolekularen Spaltprodd. spielen bei der Eiweißkörpertherapie keine besondere Rolle. Auf die Betrachtung physikalischer Zustandsänderungen, wie auch auf die Frage der Fermentanregung möchte Vf. nicht den Wert legen, der vielfach diesen Fragen beigemessen wurde. Eine wichtige Seite des Problems ist die Anregung von Abwehrmaßregeln durch sekundär

im Körper entstehende Spaltprodd., die Infektionserroger im Wachstum zu beeinflussen vermögen. Es handelt sich dabei um vitaminartige, wachstumsfördernde Stoffe, sog. Wuchsstoffe, die Vf. aus alkoh. Organextrakten gewann. Die Extrakte fördern das Wachstum von Streptokokken; bei Extraktzusätzen über ein Optimum hinaus hemmen sie. In den schwächeren Extraktverdünnungen sind rein chemische Vorgänge ausschlaggebend, wie die Förderung des fermentativen Auf- u. Abbaues durch Körper, auf welche die dem Organismus angepaßten Streptokokken eingestellt sind. Bei den höheren Konz. sind physikalische Momente vorherrschend. Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 160—69. 15/4. 1922. [17/5. 1921.\*] Erlangen.) LE.

**Franz Rost und Ellinger, Weshalb ist bei zu tiefer Narkose das ausfließende Blut dunkel gefärbt?** Durch Verss. an Katzen fanden Vff. als Ursache, abgesehen von behinderter Atmung, Lähmung des Atemzentrums und starker Blutdrucksenkung, Umwandlung des Oxyhämoglobins in Methämoglobin im peripheren Blute. Selbst bei gleichzeitiger Anwendung von O<sub>2</sub> findet man spektroskopisch den Methämoglobinstreifen. (Münch. med. Wchschr. 69. 772—73. 26/5. Heidelberg, Chir. Klin.; Pharmakol. Inst.) LEWIN.

**Gerhard Abmann, Ist das nach den ersten Quecksilber-, bezw. Salvarsangaben auftretende Fieber als rein spezifisch anzusehen?** II. Teil. Ausdehnung der früher (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 135. 20; C. 1921. III. 1099) mitgeteilten Unterss. über Temperatursteigerungen u. das dabei auftretende Blutbild nach Altsalvarsangaben auf Neo-, Na- u. Ag-Salvarsan. Von den angeführten Salvarsanpräparaten ruft bei Nichtluetikern wie bei Luetikern das Ag-Salvarsan im größten Prozentsatz der Fälle Temperatursteigerungen hervor, die zugleich auch den höchsten Grad erreichen, im geringsten Prozentsatz der Fälle das Na-Salvarsan. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 140. 235—39. 17/6. Kiel, Univ.-Hautklinik.) BOBINSKI.

**Kuznitsky und Fuchs, Über Nebenwirkungen verschiedener Salvarsanpräparate, besonders an Frauen.** Frauen sind im allgemeinen mehr gefährdet als Männer. Es wird über gehäuftes Auftreten von Ikterus nach Salvarsanbehandlung berichtet. Ferner wurden heftige Genitalblutungen bei Frauen als Folge der Salvarsanwrkg. gesehen. Ödem und rheumatoide Schmerzen, sowie der angioneurotische Symptomenkomplex gehören ebenfalls zu den Nebenwrkkg. des Salvarsans. Unter Berücksichtigung der Anwendung von Na-Salvarsan teilt Vf. die Nebenwrkkg. ein nach der Na-, der Neosalvarsan-, der Salvarsan-Gruppe. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 222—34. 15/4. 1922. [17/5. 1921.\*] Breslau.) LEWIN.

**Karl Zeller, Die Behandlung der Lues mit Neosilbersalvarsan.** Das KOLLESche Neosilbersalvarsan wird hinsichtlich seiner Wrkg. auf manifeste luetische Erscheinungen dem Neosalvarsan gleichgesetzt. In der Geschwindigkeit der Wrkg. ist es dem Silbersalvarsan nicht ganz gleichwertig. Die Serork. wurde, besonders im Frühstadium günstig beeinflußt. Schädliche Nebenwrkkg. wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 69. 737—38. 19/5. Erlangen, Med. Klin.) LEWIN.

**R. Sazerac und C. Lovaditi, Wirkung des Wismuts und zwar als solches auf die Syphilis.** (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 361; C. 1922. I. 1151.) Der Bi-Nd. wurde in feiner Verteilung durch Red. von Na-Bismutyltartrat gewonnen und, in Öl suspendiert, injiziert. Schon in Mengen von 10 mg pro kg Körpergewicht läßt es bei Kaninchen in voller Entw. begriffene syphilitische Veränderungen schnell verschwinden. Es wurde keine toxische Wrkg. beobachtet. (C. r. soc. de biologie 86. 817—19. 29/4.\*) SCHMIDT.

**Henri Grenet und Henri Drouin, Über eine Wismutverbindung der aromatischen Reihe und ihre therapeutische Wirkung.** Vff. haben als Antisyphiliticum aus der Reihe der Bi-Salze das Salz eines Phenolderiv. näher untersucht. Es enthält etwa soviel Wismut wie das K- und Na-Wismuttartrat, ist l. in W. und wenig toxisch; 10 cg werden von einem 3 kg schweren Kaninchen gut vertragen. Beim



Menschen wurde es in nicht 10 cg übersteigenden Dosen angewandt, sowohl intravenös als auch subcutan; es ruft einen momentanen Schmerz in den Kinnbacken hervor, der für Bi-Salze charakteristisch ist. 10 cg in 2 ccm W. lassen sich fast ohne Schmerzen subcutan oder intramusculär einspritzen; die Einspritzung in gleicher Dosis kann nach 2 Tagen wiederholt werden. Keine Knotenbildung, keine Stomatitis. Bei 10 cg dreimal wöchentlich Verschwinden der primären, sekundären und tertiären syphilitischen Affekte, etwa ebenso schnell wie bei den Arsenobenzolen. Die BORDET WASSERMANN'sche Rk. scheint etwas langsamer beeinflußt zu werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 647—48. 27/2.) BACHSTEZ.

W. von Noorden, *Adonigen, ein neueres Herzmittel*. Das digitalisartige wirkende, aus Adonis vernalis hergestellte Präparat enthält als wirksamem Bestandteil das Glykosid Adonidin. Das Mittel wird oral und per injectionem angewandt. Von günstiger Wrkg. auf Arrhythmie, Herzinsuffizienz und Tachykardie soll auch ein *Adonigen-Kola-Sekt* sein, der neben Kolafluidextrakt Kaffein und Theobromin enthält. (Münch. med. Wechschr. 69. 745—46. 19/5. Bad Homburg.) LEWIN.

K. Klare und O. Budde, *Zur Kieselsäuretherapie der kindlichen Tuberkulose*. Zur Behandlung diente das von den Elberfelder Farbenfabriken hergestellte *Silistren*, ein Tetraglykolester der Kieselsäure. Das Präparat ist eine farblose Fl. mit 18—20%  $\text{SiO}_2$ . Es wird als nützliches Adjuvans in der Behandlung der kindlichen Tuberkulose bezeichnet. (Münch. med. Wechschr. 69. 741. 19/5. Scheidegg, Prinzregent LUITPOLD-Kinderheilstätte.) LEWIN.

Robert Werner Schulte, *Psychologische Untersuchung eines leistungsteigernden Arzneimittels*. Ein Mittel dieser Art, „*Adastra*“, enthält 0,1 g Coffein, 1,0 g saures phosphorsaures Na, 1,5 g Schokolade. Das Mittel soll die Arbeitsleistung erhöhen und die Ermüdbarkeit herabsetzen. Im Gegensatz zu den reinen Stimulantien bleibt der abrupte Leistungsabfall aus. Auch die geistige Arbeitskapazität wurde gesteigert. (Umschau 26. 375—71. 11/6.) LEWIN.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Pierre Mauriac und L. Servantie, *Untersuchungen über das glykolytische Vermögen der Organe*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 1067; C. 1922. I. 661.) Pankreas, Lunge, Niere, Hoden, Hirn, Milz, Knochenmark, Drüsen von Meerschweinchen, Kaninchen, Hunden, Rindern, zeigen deutliche glykolytische Wrkg., die bei den ersten 3 beträchtlich größer ist als die des Blutes. Die titrierte Zuckerlsg. war folgendermaßen zusammengesetzt: Natriumphosphat 0,5 g, NaCl 1 g, Glucose 0,5 g, Natriumcitrat 1,5 g, dest. W. 250 g. (C. r. soc. de biologie 86. 552—54. 11/3. [7/3.]\* Bordeaux, Lab. des services hospitaliers.) SCHMIDT.

B. A. Houssay und P. Mazzocco, *Zusammensetzung des Urins und des Blutes bei Hunden ohne Hypophyse*. Wie genaue Analysen ergeben, bleibt die Exstirpation der Hypophyse bei ausgewachsenen Hunden ohne Einfluß auf die Zus. des Blutes und des Urins. Bestimmt wurden: Menge, D., Harnstoff, NaCl, Kreatin, Gesamt-N, Rest-N, Glucose, Ca im Serum. (C. r. soc. de biologie 86. 409—10. 18/2. 1922. [18/11.\* 1921.]) Buenos-Aires, Physiol. Inst. der med. Fakultät.) SCHMIDT.

Jean Turchini, *Der Mucincharakter der Melaninzellen im Tintenbeutel des Tintenfisches (Sepia officinalis L.) und die Art der Ausscheidung des Pigments*. (Vgl. TURCHINI und LADREYT, C. r. soc. de biologie 85. 905; C. 1922. I. 651.) Mit Hilfe der Mucinfarbstoffe konnte Vf. nachweisen, daß und wie von den Drüsenzellen des Tintenbeutels des Tintenfisches Mucin gebildet wird. In der das Melanin bildenden obersten Zellschicht sammelt sich das Mucin an, sprengt die einzelne Zelle und nimmt bei seinem Austritt das Melanin mit in das Drüsenlumen. (C. r. soc. de biologie 86. 480—82. 4/3.\* Paris, Lab. d'histologie de la Faculté de méd. Monaco, Musée océanographique.) SCHMIDT.

**Ugo Lombroso**, *Einfluß der Salzsäure auf den Fettumsatz in der überlebenden Leber*. Die früher zwischen dem n. und pankreaslosen Hunde festgestellten Unterschiede (Ann. di clin. med. 11. 78. 109; C. 1922. III. 79. I. 368) im Verh. der durchströmten Leber bei Verdauung und Hunger sind durch die Ggw. oder Abwesenheit von wirksamen Stoffen bedingt. Diese sind nicht die Verdauungsprodd. Es zeigte sich, daß Leber von mit HCl behandelten hungrigen Hunden Fettsäuren ebenso stark oder stärker abbaut als diejenige verdauender, während nach Entfernung des Pankreas auch dieser HCl-Einfluß nicht mehr festzustellen ist. Man kann also annehmen, daß die ins Duodenum gelangende HCl zugleich die äußere Sekretion des Pankreas in Fluß bringt und ein inneres Sekret freimacht (oder einen nervösen Vorgang einleitet), das den Fettumsatz in der Leber reguliert. (Arch. internat. de physiol. 18. 484—94. Aug.—Dez. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 12. 232—33. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

**Otto Folin und Hilding Berglund**, *Über die Retention und Verteilung der Aminosäuren mit besonderer Bezugnahme auf die Harnstoffbildung*. (Vgl. FOLIN, Journ. Biol. Chem. 51. 393; C. 1922. IV. 352.) Zunächst wird die Hypothese der Desaminierung und Harnstoffb. bzgl. ihrer Lokalisation in der Leber untersucht. Eine kritische Prüfung der vorhandenen Literatur läßt Vff. das Problem soweit eingengen, daß sie zu der Fragestellung gelangen, ob während der frühen Stadien der Aminosäurenresorption ein Ausstieg des Blutharnstoffs dem Anstieg der Aminosäuren im Blut voraufgeht. Es fragt sich lediglich, ob der resorbierte N die Leber als Harnstoff verläßt oder nicht. Stoffwechselverss. an Gesunden ergaben als besondere Funktion der Leber die Abspaltung von Amino-N und dessen Umwandlung in Harnstoff. Nach N-baltiger Nahrung (Gelatine oder Glykokoll) erfolgt einige Stdn. lang ein Anstieg der Aminosäurenausscheidung. Letztere kann zur Funktionsprüfung der Leber dienen. Verss. mit Casein ergaben schon 45 Min. nach der Zufuhr ansteigen des Aminosäuren-N-Spiegels des Blutes um 73%, ohne gleichzeitige Vermehrung des Harnstoff-N. Während der maximalen Aminosäurenresorption sank die Harnstoffausscheidung erheblich. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. war die Desaminierung zu einem Höhepunkt gelangt. Die Casein- wie die Glykokollverss. ergaben, daß Verluste an verwertbaren Aminosäuren durchaus n. sind, und daß solche Verluste nach Anstieg des Aminosäuregehalts des Blutes zunehmen. Die Aminosäurenretention und -ausscheidung zeigt wie das Verh. der Galaktose keinen Schwellenwert, darum, wie zu erwarten, kontinuierlichen Verlust. Eine Zunahme der Aminosäurenausscheidung erfolgt natürlich prompt nach erhöhter Proteinzufuhr. (Journ. Biol. Chem. 51. 395—418. April. [30/1.] Boston, Harvard Med. School; PETER BENT BRIGHAM Hosp.) LEWIN.

**Karl Traugott**, *Über das Verhalten des Blutzuckerspiegels bei wiederholter und verschiedener Art enteraler Zuckernahrung und dessen Bedeutung für die Leberfunktion*. Aus den beschriebenen Verss. geht hervor, daß bei Darreichung von Dextrose in Intervallen die erste Dextrosegabe die Leberzellfunktion derart beeinflußt, daß eine Mehrleistung der Zelle bzgl. der weiteren Zuckerwertung resultiert. Bei Lävulosezufuhr scheint dieser Zustand von vornherein vorhanden zu sein. (Klin. Wchschr. 1. 892—94. 29/4. Frankfurt a/M., Med. Univ.-Poliklin.) BORINSKI.

**H. J. Hamburger**, *Weitere Untersuchungen über die Permeabilität der Glomerulusmembran für stereoisomere Zucker, mit besonderer Berücksichtigung von Galaktose*. Unterss., durch die nachgewiesen werden sollte, ob die früher (vgl. HAMBURGER und BRINKMAN, Biochem. Ztschr. 88. 97; C. 1918. II. 383) festgestellte Retention der Glucose durch die Niere bei Anwendung einer physiologischen Durchströmungsl. von geeigneter Zus. auf eine besondere Atomgruppe zurückzuführen ist, verliefen negativ. Die partielle Retention der Galaktose ist dadurch zu erklären, daß in ihr zwei Substanzen sich vorfinden, eine, für die die Glomerulus-

membran permeabel ist, u. eine andere, für die sie es nicht ist. (Biochem. Ztschr. 128. 185—206. 7/3. Groningen, Physiol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

H. J. Hamburger, *Die Veränderlichkeit der Permeabilität, mit besonderer Berücksichtigung der stereoisomeren Zucker. Ein Versuch zur Deutung dieser Veränderlichkeit.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 128. 185; vorst. Ref.) Die Veränderlichkeit der Permeabilität tierischer Zellen ist abhängig von der  $[Ca^{++}]$ . Bei der Niere ist die Durchströmungsf., die eine  $[Ca^{++}]$  von 9 mg pro Liter enthält, die physiologische, d. h. diejenige, welche das Glomerulusepithel für die n. Glucosekonz. impermeabel macht. Ist  $[Ca^{++}]$  kleiner oder größer, so geht Zucker durch. Außer Ca können auch organische u. blutfremde Stoffe die Permeabilität in reversibler Weise beeinflussen. So wurde gefunden, daß die Glomerulummembran durch einen Glucosegehalt, der nur relativ wenig über den n. Gehalt der Blutfl. hinausgeht, für diesen Zucker permeabel wird, aber diese Permeabilität wieder verliert, wenn der Glucosegehalt abnimmt. Versetzt man die Durchströmungsf. mit 0,0004% Phlorrhizin, so wird die Membran für Glucose durchgängig. Es zeigte sich nun, daß diese Permeabilität vollkommen rückgängig gemacht werden konnte. Auch für Galaktose konnte die Glomerulummembran durch dieselbe Quantität Phlorrhizin permeabel gemacht werden, und auch diese Permeabilitätsänderung zeigte sich reversibel. Es ist wahrscheinlich, daß in der Blutbahn eine Anzahl von Substanzen, z. B. Prodd. interner Sekretion, zirkulieren, welche die Permeabilität von Zellen beeinflussen. (Biochem. Ztschr. 128. 207—14. 7/3. Groningen, Physiol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen. Nr. 50. Ernst Mauerhofer, Untersuchungen über die Funktion der Nebennieren mit Hilfe der funktionellen Überlastungsmethode, und über die Erzeugung eines Kardinalsymptomes des Morbus Addisonii.* (49. vgl. ASHER u. DOUBLER, Biochem. Ztschr. 122. 161; C. 1921 III. 1368. Vgl. auch ASHER u. MATSUNO, Biochem. Ztschr. 123. 27; C. 1922. I. 154.) Vollständige Entfernung beider Nebennieren wird bei richtiger Operationsmethode von Ratten anstandslos vertragen, von Kaninchen in 16—20%, von Meerschweinchen ausnahmsweise (1 Fall). Es wurde eine automatische Methode mit einem geeigneten App. ausgearbeitet, um die Tiere durch Muskeltätigkeit zu überlasten. Tiere, denen nur eine Nebenniere entfernt war, verhalten sich dabei wie normale. Ratten, denen beide vollständig genommen waren, ermüden dagegen außerordentlich rasch und können infolge dieser Ermüdung sogar zugrunde gehen. Die bei der Ratte reichlich vorhandenen Nebennierenelemente außerhalb der Nebenniere sind funktionell einer Nebenniere nicht äquivalent. Die beobachteten Ermüdungssymptome gleichen einem Kardinalsymptom der ADDISONschen Krankheit, das auf diesem Wege zum erstenmal experimentell erzeugt wurde. (Ztschr. f. Biologie 74. 147—72. 30/1. 1922. [27/5. 1921.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen. Nr. 51. Y. Hara, Untersuchungen über die Innervation der Niere mit Hilfe des Vergleichs der Harnabsonderung der normalen und entnervten Niere am unversehrten Tiere.* (50. vgl. Ztschr. f. Biologie ASHER u. MAUERHOFER, 74. 147; vorst. Ref.) Durch ein an das von PAWLOW-FRIEDENTHAL sich anlehndes Verf. gelang es, die Blase des Hundes ohne Schädigung vollständig zu trennen und den Harn beider Nieren getrennt aus 2 Blasen fisteln aufzufangen, so daß der Harn einer n. Niere mit demjenigen einer am Hilus total entnervten verglichen werden konnte. Beide blieben wochenlang verschieden, Acidität,  $\Delta$ , Harnstoff u. Cl bei der entnervten Niere geringer. Diese Unterschiede waren erheblich größer bei Fleisch- als bei Milchnahrung. Absolut war die Ausscheidung der verschiedenen Stoffe bei der entnervten Niere größer als auf der n. Seite. Farbstoffausscheidung tritt bei jener später ein, erreicht später ihr Maximum und klingt später ab. — Zur Erklärung der beobachteten Erscheinung wird angenommen, daß es sekretorische Nerven für die Nieren gibt, deren Aufgabe

in einer feineren Regulierung des Scheidevermögens der Nierenzellen liegt. (Ztschr. f. Biologie 75. 179—203. 15/5. 1922 [5/11. 1921.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SP.

S Takakusu, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. 52. Mitteilung. *Untersuchungen über zentral bedingte Veränderung des Blutzuckergehaltes und über den Einfluß des inneren Sekretes des Ovariums auf diese Reaktion, zugleich ein neuer Nachweis der inneren Sekretion des Ovariums*. (51. vgl. ASHER u. HARA, Ztschr. f. Biologie 75. 179; vorst. Ref.) Während die Rk. auf Wärmetrich sich beim kastrierten weiblichen Kaninchen unverändert zeigte, nahm die durch Diuretininjektion erregte Hyperglykämie mit der Dauer der seit der Kastration verflossenen Zeit mehr und mehr ab. Da diese Hyperglykämie zentral bedingt ist, darf angenommen werden, daß durch Fehlen des Ovarialhormons die Empfindlichkeit gewisser Teile des Zentralnervensystems herabgesetzt wird. Wurde das kastrierte Kaninchen mit einem n. Weibchen parabiologisch vereinigt, so nahm die Reaktionsfähigkeit, nach der Diuretinhyperglykämie beurteilt, wieder zu, nach Trennung beider Tiere wieder ab. Die Erscheinung ist geschlechtsspezifisch, am kastrierten Männchen nicht zu beobachten. — Nach der Entfernung der Ovarien kam es zu hochgradiger Atrophie des Uterus und der Vagina. (Biochem. Ztschr. 128. 1—31. 7/3. 1922. [2/11. 1921.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. 53. Mitteilung. *Erst Bernet, Die Funktion der Milz, insbesondere bei normalem und erhöhtem Sauerstoffbedarf*. (52. vgl. TAKAKUSU, Biochem. Ztschr. 128. 1; vorst. R.-f.) Der schon aus früheren Unterss. hervorgehende Einfluß der Milz auf den Stoffwechsel wird hier durch Veränderungen in der N-Ausscheidung näher definiert. Zwar wird die  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung durch die Entmilzung nicht regelmäßig beeinflußt, aber die gesamte N-Ausscheidung ist gesteigert, was besonders deutlich bei erhöhtem  $\text{O}_2$ -Bedarf hervortritt. Der Eiweißumsatz milzloser Kaninchen ist somit größer als derjenige normaler, und man muß der Milz einen regulierenden Einfluß auf den Stoffwechsel im Sinne der Sparsamkeit zuschreiben. (Biochem. Ztschr. 128. 251—67. 7/3. 1922. [25/11. 1921.] Bern, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

G. Marinesco, *Entwicklung der oxydierenden Fermente*. — *Topographie der Oxydasen im Nervensystem*. (Vgl. Rev. gén. des sciences pures et appl. 32. 508; C. 1922. I. 68.) Es werden histologische Einzelheiten der früher erwähnten Befunde behandelt, und es wird in Übereinstimmung mit WATRIN die Ansicht ausgesprochen, daß enge Beziehungen zwischen Mitochondrien und Oxydasen bestehen. (C. r. soc. de biologie 87. 31—34. 35—38. 3/6. [16/2\*.] Bukarest.) SPIEGEL.

W. Lutz, *Durch Arzneimittel verursachte Hauterkrankungen*. Vf. bespricht die durch Arzneimittel verschiedener Art bewirkten Dermatosen, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 285 bis 292. 1/6.) MANZ.

Siemens, *Über ungewöhnlich ausgebreitete Xanthomatose ohne Hypercholesterinämie*. Der Prozeß dehnte sich auch auf die Schleimhäute aus. Der Cholesteringehalt des Blutes war nicht gesteigert. Vf. nimmt eine gesteigerte Cholesterophilie gewisser Zellkomplexe, also eine erhöhte Affinität zu Cholesterinfettsäureestern, an. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 431—32. 15/4. 1922. [17/5. 1921.\*] Breslau. LEWIN.

Loeper und Debray, *Physiologische Schwankungen im Pepsingehalt des Blutes*. Im nüchternen Zustand ist der Pepsingehalt des Blutes ziemlich konstant, steigt nach Mahlzeiten an, erreicht nach ca. 2 Stdn. ein Maximum und sinkt dann unter den Anfangswert. (C. r. soc. de biologie 86. 344—45. 18/2\*) SCHMIDT.

Loeper und Debray, *Die Verstärkung der peptischen Fähigkeit des Serums bei Undurchlässigkeit der Nieren*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86 344; vorst. Ref.) Vf. beschreiben 2 Krankheitsfälle, bei denen, wahrscheinlich infolge renaler Impermeabilität, neben vermehrtem N-Gehalt und erhöhtem Blutdruck beträchtlich verstärkte

peptische Wirksamkeit des Blutserums nachweisbar war. (C. r. soc. de biologie 86. 419—20. 25/2.\* Paris.) SCHMIDT.

H. Roger und Léon Binet, *Das lipolytische Vermögen des Blutes und der Gewebe*. Das lipolytische Vermögen der Leber, Lunge und der Lymphdrüsen ist sehr beträchtlich, das des Blutes und der übrigen Organe im allgemeinen viel geringer, was wohl damit zusammenhängt, daß die sehr fetthaltige Lymphe von jenen Organen in beträchtlicher Menge zurückgehalten wird. (C. r. soc. de biologie 86. 79—80. 14/1.\* Paris.) SCHMIDT.

H. Roger und Léon Binet, *Das lipolytische Vermögen (Lipodierese) im arteriellen und im venösen Blut*. Im Anschluß an die frühere Veröffentlichung (C. r. soc. de biologie 86. 79; vorst. Ref.) haben Vf. das lipolytische Vermögen des venösen Blutes im rechten Herzen untersucht und finden es sehr stark vermindert oder = 0. Bläst man in das venöse Blut Luft und prüft dann die lipolytische Stärke, so ist sie erhöht, aber nicht so groß wie die des arteriellen Blutes. (C. r. soc. de biologie 86. 203—4. 28/1.\*) SCHMIDT.

H. Roger und Léon Binet, *Neue Untersuchungen über die Lipodierese und die Lipodierese der Lungen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 79, 203; vorst. Ref.) Bei Passierung der Lunge gewinnen die roten Blutkörperchen die fettspaltende Kraft, die im Blute des rechten Herzens nicht oder nur undeutlich vorhanden ist, wieder. Durch einfaches Schütteln venösen Blutes mit Luft kann man ihm zwar wieder eine schön rote Farbe, nicht aber das Fettspaltungsvermögen geben. (C. r. soc. de biologie 87. 24—26. 3/6.\*) SPIEGEL.

Mario Chid, *Das Fibrinferment*. (Vgl. Arch. Farmacologia experim. 29. 121; C. 1922. I. 108.) Aus seinen Vers. zieht Vf. folgende weitere Schlüsse: Das Serum besitzt katalytische Wrkgg. auf die Koagulation des Blutes, die Stärke der Wrkg. ist direkt abhängig vom Gehalte an Ca-Seifen. Versetzt man frisches Serum mit Na-Oxalat, so daß das CaO ausgefällt wird, so geht die katalytische Wrkg. mit dem fortschreitenden Grade der Ausfällung zurück. Ca-Überschuß dagegen verhindert die Koagulation. Die Schnelligkeit der Koagulation hängt ab von der Menge der vorhandenen Seifen, der Menge der verseifbaren Lipide und dem Verlaufe des Verseifungsprozesses. Die ganze Unters. berechtigt zu der Schlußfolgerung, daß im Blute mit dem Verluste an CO<sub>2</sub> eine Verschiebung im chemischen Gleichgewichte einsetzt, gekennzeichnet durch Rkk. zwischen den Alkaliseifen und Fettsäuren einerseits und Ca-Salzen andererseits, wodurch die Verseifung von Lipoiden begünstigt wird. Diese führt zur B. von Ca-Seifen und Verringerung der Lipoidproteincomplexe, welche hierbei aus disperser Phase in die feste übergehen und dadurch zur Koagulation gebracht werden. Der Katalysator ist nicht präformiert, sondern ein Prod. der fortschreitenden Rk. (Arch. Farmacologia experim. 29. 177—92. 1/6. 193—203. 15/6. 1920. Turin, Univ.) GRIMME.

Wilhelm Starlinger, *Über die physikalisch-chemische Beeinflussung des Blutes durch Tuberkulin, gemessen an der Suspensionsstabilität der Erythrocyten und dem Flockungsvermögen des Plasmas*. Durch Alt-tuberkulin wird in vitro die Agglutination und Senkung der Erythrocyten, sowie das Flockungsvermögen des Blutplasmas gehemmt. Den Hauptanteil an dieser Wrkg. haben die Extraktivstoffe des Alt-tuberkulins. Mit der Menge des Zusatzes steigt das Hemmungsvermögen. Wirkt Alt-tuberkulin längere Zeit auf Plasma ein, so wird dadurch die primäre Stabilisierung der Erythrocyten rückgängig gemacht, wobei ebenfalls die Extraktivstoffe der Tuberkelbacillen wirksam sind. Alt-tuberkulin vermag die Erythrocyten, sowie die grobdispersen Fibrinogenkolloide zu stabilisieren, denn es ist aus hochdispersen Eiweiß- und Lipoidspaltstücken zusammengesetzt, die durch Adsorption an jene labilen Elemente deren Hydrathülle verstärken. Zwischen Tuberkulin und Plasma findet eine Rk. statt, indem sich Bestandteile beider zu einem größeren Komplex

vereinigen, und zwar im Sinne einer Bindung gröbstdisperser Eiweißkolloide und der Körperbestandteile des Tuberkelbacillus. Die erwähnte Rk. zwischen Plasma und Tuberkulin ist nicht spezifisch. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 305—22. 26/4. [8/2.] Wien, II. med. Univ.-Klin.) LEWIN.

Edgar Zanz und Jean La Barre, *Über die physikalisch-chemischen Änderungen des Blutes beim anaphylaktischen Shock*. Während die einmalige intravenöse Injektion von Pferdeserum die physikalisch-chemischen Eigenschaften unverändert läßt, findet man, wenn die intraperitoneale Injektion 3—4 Wochen vorher stattgefunden hat, im Carotisblut 3—5 Minuten darnach eine Leukocytose, erhöhte Viscosität des Gesamtblutes (die des Blutplasmas ist unverändert), verminderte Oberflächenspannung des Plasmas und einen relativ wenig verstärkten Brechungskoeffizienten. Diese Veränderungen treten auf ganz unabhängig von der Stärke des anaphylaktischen Shocks. Das Herzblut zeigt dieselben Veränderungen, seine Viscosität ist noch stärker erhöht, und es ist stark dunkel gefärbt. Hirudin, das nach früheren Unterss. (C. r. soc. de biologie 84. 387; C. 1921. III. 128) den anaphylaktischen Shock stark abschwächt, bleibt auf diese Veränderungen ohne Einfluß. (C. r. soc. de biologie 86. 286—88. 4/2. [28/1.\*] Brüssel, Therapeut. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

H. Jastrowitz, *Zur Pathochemie der Blutlipide bei experimenteller Anämie*. Als wichtig erschien dem Vf. die Feststellung der Unterschiede in der Lipoidzus. von Plasma und Erythrocyten bei subakuten und chronischen Vergiftungsformen, sowie bei hämolytischen und Blutunganämien, und zwar dienten zu einschlägigen Verss. Kaninchen, die fettarm ernährt wurden. Fett, Cholesterin und Phosphatide wurden nach BANG bestimmt. Zunächst wurden Verss. mit hämolytischen Giften angestellt: *Pyrogallol* bewirkte im Plasma eine Vermehrung der Lipoidsubstanzen, vor allem des Fettgehalts, der Steigerungen von 900% aufwies. Bei Cholesterin betrug die Steigerung 300%, bei Phosphatiden ca. 600%. Bei den Erythrocyten fand sich nur eine Zunahme des Fettes und des Gesamtcholesterins, während die Phosphatide eine Abnahme um 50% aufwiesen. Bei chronischer Vergiftung mit *Pyrocin* sanken die Phosphatide im Plasma, während sie bei der akuten Vergiftung kaum beeinflußt wurden. Fett und Cholesterin blieben unverändert. In den Erythrocyten zeigte sich eine wesentliche Abnahme der Phosphatide. Cholesterin verhielt sich ungleichmäßig. *Nitrobenzol* bewirkte einen Anstieg der Fette im Plasma um ca. 300%; Cholesterin war unverändert, die Phosphatide verhielten sich ungleichmäßig. In den Erythrocyten waren Cholesterin und Phosphatide ein wenig vermehrt. Im allgemeinen fand Vf., daß bei langandauernden Vergiftungen eine Erschöpfung der Lecithinvorräte herbeigeführt wird. Bei der akuten Vergiftung wirkt der plötzliche Zerfall der Erythrocyten als Reiz auf die blutbildenden Organe zur B. phosphatidreicher Erythrocyten. *Glykocholsaures Na* bewirkte Steigerung des Cholesteringehaltes im Plasma um ca. 200%, auch Zunahme der Phosphatide. In den Erythrocyten war nur die Steigerung des Phosphatidgehalts bemerkenswert. *Staphylolysin* bewirkte Zunahme des Cholesteringehaltes im Plasma. — Wie bei den Vergiftungsanämien bestand bei den Blutunganämien eine Zunahme der Phosphatide. Bei den chronischen Vergiftungen kommt es im Plasma zum Absinken der Lipide, ebenso auch in den Erythrocyten, woran die Phosphatide mehr beteiligt sind als Cholesterin. An der Trockensubstanz des Plasmas fand Vf. Hypalbuminose mit Steigerung der Lipoidsubstanzen. Die Lipoidämie hat keine Beziehung zur Fettphanerose der parenchymatösen Organe. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 276—304. 26/4. [20.1.] Halle a. S., Med. Univ.-Poliklin.) LEWIN.

A. Chauffard, *Die Blutzusammensetzung bei der Gicht*. Zusammenfassender Vortrag über den Gehalt des Blutes an Harnsäure, Cholesterin und Bilirubin bei der Gicht, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von CHAUFFARD, BRODIN

und GRIGAUT (vgl. C. r. soc. de biologie 86. 31; C. 1922 I. 1209.) (Brit. Medical Journal 1922. I. 745—48. 13/5. [23/3.\*] Paris, Facult. of Med.) SCHMIDT.

E. Abel und P. Brenas, *Die Schwankungen der Leukocytenzahl beim Säugling*. Die Schwierigkeiten der Leukocytenbest. sind beim Säugling besonders groß, da zahlreiche Faktoren Schwankungen erzeugen. Vff. haben 6 Stdn. vor jeder Best. keine Nahrung mehr, sondern nur etwas Zuckerwasser, das ohne Einfluß ist, verabfolgt. 3 Stdn. lang werden alle 20 Minuten Zählungen in der THOMA-ZEISSCHEN Zählkammer durchgeführt. Für jeden Säugling findet man eine individuelle Kurve, die Schwankungen bewegen sich zwischen 1000 und 6000, ohne daß eine Ursache dafür gefunden werden konnte. (C. r. soc. de biologie 86 391—93. 18/2. [14/2.\*] Nancy.) SCHMIDT.

Marc Romieu, *Über das Vorkommen einer Zellmembran und über ihre Eigenschaften an den roten Blutkörperchen der Polychäten*. An den roten Blutkörperchen, soweit sie bei Anneliden vorhanden sind, läßt sich regelmäßig eine Zellmembran nachweisen, die stark acidophil und siderophil ist und wohl auch Hämoglobin enthält. Sie ist homogen, ohne Poren, umgibt die ganze Zelle und zeigt nach den gewöhnlichen Methoden keine Struktur. (C. r. soc. de biologie 86. 69—71. 14/1.\* Paris, Lab. d'Histol. de la Faculté de méd.) SCHMIDT.

W. Falta und M. Richter-Quittner, *Nochmals zur Frage der Verteilung des Zuckers auf Blutkörperchen und Plasma*. Die von Vff. benutzte Methodik (vgl. Biochem. Ztschr. 100. 148. 114. 145; C. 1920. I. 307. 1921. I. 694) wird gegenüber Einwänden von BRINKMAN und VAN DAM (Biochem. Ztschr. 105. 93; C. 1920. III. 217. Vgl. auch VAN CREVELD u BRINKMAN, Biochem. Ztschr. 119. 65; C. 1921. III. 1255) verteidigt. (Biochem. Ztschr. 129. 576—81. 23/5. [20/2] Wien, Kaiserin ELISABETH-Spital) SPIEGEL.

Mathieu-Pierre Weil und Ch. O. Guillaumin, *Freie und gebundene Harnsäure in den Blutkörperchen und im Plasma*. Im allgemeinen ist die Harnsäure im Plasma frei und in größer Menge vorhanden als in den Blutkörperchen, in denen sie fast nur im gebundenen Zustand vorkommen. Während das Verhältnis der freien zur gebundenen Harnsäure stark schwankt, ist das Mengenverhältnis der freien im Plasma und in den Zellen für jedes einzelne Individuum ziemlich konstant. (C. r. soc. de biologie 86 242—44. 4/2\* Paris.) SCHMIDT.

Mathieu-Pierre Weil und Ch. O. Guillaumin, *Freie Harnsäure und Durchlässigkeit der Nieren*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 242; vorst. Ref.) Normalerweise beträgt bei purinarmer Kost der Gehalt der Blutkörperchen 25 mg, der des Plasmas 45 mg freie Harnsäure pro Liter Blut. Bei Kranken, deren Azotämie auf Stoffwechselstörungen beruht, wie Basedow, Leukämie, fanden Vff. dieselben Zahlen. Bei Gichtikern mit Niereninsuffizienz ist die Menge der freien Harnsäure um das 2—3fache erhöht. (C. r. soc. de biologie 86. 319—20. 11/2.\*) SCHMIDT.

Mathieu-Pierre Weil und Ch. O. Guillaumin, *Die Vermehrung der organisch gebundenen Harnsäure im menschlichen Blut*. (Vgl. GUILLAUMIN, C. r. soc. de biologie 86. 258, C. 1922. IV. 111. Vgl. auch vorst. Ref.) Normalerweise beträgt der Gehalt der Blutkörperchen an organisch gebundener Harnsäure pro 1000 g 120—150 mg. Eine Erhöhung auf 200 mg oder darüber fanden Vff. in folgenden Fällen: Fieber, Erhöhung des N-Umsatzes, Dyspnoe, Cyanose, Herzinsuffizienz, Lungenkrankheiten, Steinkrankheiten, chronische Nephriti\*, gichtische und rheumatische Diathese. (C. r. soc. de biologie 86 659—61. 25/3.\* Paris.) SCHMIDT.

Marc Romieu, *Über das Auftreten des Hämoglobins in den Blutkörperchen der Wirbellosen*. Ebenso wie PRÉNANT bei den Wirbeltieren, konnte Vff. mit Hilfe des Benzidins bei Wirbellosen sehen, wie sich an den Erythrocyten zuerst die Zellmembran, dann einzelne Granula und schließlich die ganze Zelle blau färbt. Unterwirft man die roten Blutkörperchen von *Notomastus benedeni* und *Glycera*

tesselata zuerst einer schwachen Hämolyse, so färben sich nur ihre Kerne. Auch das Chondriom scheint an der B. des Hämoglobins teilzunehmen. (C. r. soc. de biologie 86. 68—69. 14/1.\* Paris, Lab. d'Histol. de la Faculté de méd.) SCHMIDT.

**M. Popper**, *Beitrag zum Studium der oxydierenden Fermente in den Leukocyten*. Mittels des FRIESSINGERSchen Reagenses (Benzidin +  $H_2O_2$ ) wurde stets positive Peroxydaserk. bei neutrophilen und eosinophilen polynucleären Leukocyten, viel schwächere bei Monocyten, niemals eine solche bei Lymphocyten oder basophilen Leukocyten gefunden. Modifikationen dieser Erscheinungen konnten bei verschiedenen fieberhaften Krankheiten bisher nicht festgestellt werden. (C. r. soc. de biologie 87. 41—42. 3/6. [16/2.\*] Bukarest, III. med. Klinik.) SPIEGEL.

**Loeper, Debray und Tonnet**, *Die Wirkung der Autoserotherapie auf die Albumine und Lipotide des Serums Krebskranker*. Injiziert man Patienten mit Magenkrebs eigenes Serum, so bleibt im allgemeinen die Menge der Albumine im Blut unbeeinflusst. Der Gehalt an Globulinen vermindert sich beträchtlich. Während der Gehalt an Cholesterin unverändert bleibt, vermindert sich auch die Menge der übrigen Lipotide beträchtlich. (C. r. soc. de biologie 86. 345—46. 18/2.\*) SCHMIDT.

**S. Metalnikow**, *Die Schwankungen der Zellen im Blut der Raupe (Galleria mellonella) während der Immunisation*. (Vgl. METALNIKOW u. GASCHEN, C. r. soc. de biologie 85. 224, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 336; C. 1921. III. 57, 1922. I. 435.) Bei der Raupe der Bienenmilbe entsteht nach der Infektion mit Cholera-vibrionen eine beträchtliche Verschiebung des Blutbildes. 1—2 Stdn. nach der Injektion ist die Zahl der Phagocyten beträchtlich vermindert, während die Lymphocyten sich um 80—90% vermehren. Die granulierten Zellen vermehren sich zuerst auch stark, dann verlieren sie ihre Granula und lösen sich auf. Diese Vorgänge spielen sich bei immunisierten Tieren lebhafter ab als bei unbehandelten. (C. r. soc. de biologie 86. 350—52. 18/2.\* Paris, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

**Linsler**, *Die Anwendung von normalem menschlichen Serum bei Hautkrankheiten*. Es wird über Heilung von Herpes gestationis durch Seruminjektion berichtet, auch über Erfolge bei Ekzem. Vf. empfiehlt auch die Verwendung von Serum vorbehandelter Spender. So wurde in einem Falle von Streptokokkensepsis der Serumpspender mit der Autovaccine des Kranken vorbehandelt und zur Lieferung eines Heilserums angeregt, das den hoffnungslosen Fall rettete. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 138. 175—79. 15/4. 1922. [17/5. 1921.\*] Tübingen.) LEWIN.

**A. Bessemans**, *Vergleichende Wertbestimmung der Darstellungsweisen des Antigens, das bei der Bordet-Gengouschen Reaktion zur Erkennung der Dourine benutzt wird*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 256; C. 1922. II. 10.) Die wss. oder alkoh. Extrakte aus Organen der Tiere, die an Trypanosomiasis gestorben sind, haben sich als zu schwach und zu ungleichmäßig erwiesen. Die Organextrakte von Tieren, die stark infiziert waren, lieferten nach der Methode von MOHLER-REYNOLDS das wirksamste Antigen. (C. r. soc. de biologie 86. 289—92. 4. 2. [28/1.\*] Brüssel, Lab. de l'Administration du Service de l'Hygiène.) SCHMIDT.

## F. Bibliographie.

- Duisberg, C.**, Die Lage der deutschen Wirtschaft, insbesondere der Chemischen Industrie 1920—1921. Leipzig 1922. 8. 27 SS. Mark 4.
- Enciclopedia, Nuova**, di chimica scientifica, tecnologica e industriale. Fondata e diretta da **J. Guareschi**. Volume 10 (Oss—Qu.) Torino 1922. 4. L. 95.
- Giosia, A.**, Chimica farmaceutica inorganica. 2 volumi. Padova 1922. 8. L. 52,50.
- Grewin, Fr.**, Die Verwendung von Wärme u. Kraft in der Papierindustrie. Berlin 1922. 8. 70 SS. mit 17 Abbildungen. Mark 15.