

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band III.

Nr. 20.

15. November.

(Wiss. Tell.)

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

E. Briner, *Philippe-Auguste Guye*. Nachruf und Verzeichnis seiner Arbeiten. (Helv. chim. Acta. 5. 411—31. [2/6.]) WOHL.

Louis V. King, *Bemerkung über eine Vorlesungsdemonstration von Atommodellen*. Vf. beschreibt ausführlich einige leicht herzustellende Vorrichtungen zur dynamischen Demonstration der Elektronengruppierungen im Atom, der BROWNSchen Molekularbewegung, der elektrodynamischen Abstoßung und des RUTHERFORDSchen Atommodells. Hauptbestandteile der Vorrichtungen sind Stahlkugeln oder -stäbchen, die unter den wechselnden Bedingungen eines durch eine oder mehrere wechselstromdurchflossene Spulen erzeugten magnetischen Wechselfeldes symmetrische Gruppierungen einnehmen, bezw. sich in eine der Molekularbewegung ähnliche Bewegung versetzen. Durch Anwendung des Wechselfeldes werden die ähnlichen früheren Modellen mit permanenten Magneten anhaftenden Mängel der schwierigen Einstellbarkeit beseitigt. Die ausführlichen Beschreibungen sind durch gute Abbildungen verdeutlicht. (Philos. Magazine [6.] 44. 395—400. Aug. MC. GILL Univ.) KYROPOULOS.

Edmond Bauer, *Über das elektromagnetische Feld der stationären Bahnen von Bohr*. Auf Grund von Überlegungen der klassischen Theorien (LOBENTZ, MAXWELL, HERTZ) ergibt sich der Schluß, daß, wenn die stationären Bahnen von BOHR keine Strahlung aussenden, ihre elektromagnetischen Felder in großer Entfernung ρ konstant sein müssen. Vf. errechnet für die untere Grenze dieser Entfernung ρ mittels einer Überschlagsrechnung einen Wert von der Größenordnung des Atomdurchmessers 10^{-8} cm. Auf Grund seiner Überlegungen ergibt sich im H-Atom folgende Felderverteilung: In unmittelbarer Nähe des Elektrons dieselben Felder wie für ein freies Elektron von konstanter gleicher Geschwindigkeit. Hierauf folgt eine Zone, über die sich zurzeit nichts aussagen läßt. Von einer bestimmten Entfernung ρ an bis in unendliche Entfernung sind die Felder konstant. Wahrscheinlich äußert sich in diesen beiden Bereichen auch die Wrkg. des Kernfeldes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1335—38. 22/5.*) KYROPOULOS.

A. Marcelin, *Messung des Druckes der „Oberflächenflüssigkeiten.“ Ausführliches Studium der Ölsäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 79; C. 1922. I. 162). Um die Einzelheiten der früher beschriebenen Erscheinungen zu studieren, konstruierte Vf. ein „Oberflächenmanometer“. Dieses besteht im wesentlichen aus einem dünnen Glimmerblatt, 12 mm breit, 120 mm lang und 0,05 mm dick, welches zwischen den Schenkeln eines U-förmig gebogenen 2 mm dicken Messingbügels an 1 mm dicken Gummienden ausgespannt ist. Die Vorr. wird, zur Hälfte eintauchend, auf die Wasseroberfläche gelegt und so festgeklemmt. Dem Glimmerblatt ist ein um eine Vertikalachse drehbares Spiegelchen aufgekittet, welches zur Vergrößerung der Ausschläge einen Lichtfleck widerspiegelt. Die Vorr. zeigt Druckänderungen bis zu 0,1 Dyn/cm an. Mit ihrer Hilfe wurde der „Oberflächen-sättigungsdruck“ der Ölsäure verfolgt. Zu diesem Zwecke wurde eine flache Schale mit paraffiniertem Bande mit V. beschickt, das „Manometer“ am einen Ende angebracht, und am anderen ein paraffiniertes Papierblatt aufgelegt, welches ein Zusammendrängen der Oberflächenschicht nach Art eines Stempels erlaubte. Hierauf wurden steigende Mengen Ölsäure mittels eines Stäbchens auf die Oberfläche ge-

bracht, die sich dort ausbreiteten. Mit jedem Zusatz wuchs zunächst der Druck um einen endlichen Betrag bis zu einem Grenzwert. Von da an breiteten sich weitere hinzugefügte Ölsäuremengen nicht mehr aus, sondern es bildete sich ein Tropfen auf der Oberfläche. Zusammendrängen der Oberfläche, bevor sich der Tropfen gebildet, über den Maximaldruck bewirkte gleichfalls Tropfenbildung und umgekehrt. — Komprimiert man bei „ungesättigter“ Oberfläche bis zum Maximaldruck und dilatiert wieder, so schließen die Kurven des Druckes als Funktion der Oberfläche eine Hysteresisschleife ein, ähnlich der der magnetischen Hysteresis. Eine maximale Ausbreitung, wie nach den Befunden von DEVAUX zu vermuten war, wurde für Ölsäure nicht gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 346—48. 16/8. [31/7.*]) KYROPOULOS.

H. A. Mc Taggart, *Über die elektrische Ladung an der Grenze zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas.* Vf. beobachtete die Bewegung von Luftblasen zwischen den Elektroden einer Elektrolysezelle (34 Volt/cm), die mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsgg., bezw. dialysiertem Thoriumhydroxyd beschickt war. Die Lsgg. enthielten 4×10^{-7} bis 4×10^{-9} g-Äquivalent im ccm, die Größe der Blasen betrug 0,5 bis 0,05 mm. Die Blasen wurden mittels Pipette eingeführt; bei Benutzung ausgekochten, luftfreien W.'s konnte der Vers. so geleitet werden, daß die Blase während desselben durch Auflösung in der Fl. allmählich an Größe abnahm. Die Verss. ergaben, daß Lsgg. der Konz. 8×10^{-6} n. den Gasblasen, deren Ladung in dest. W. negativ war, eine positive Ladung erteilten. Bei Konz. von etwa 6×10^{-6} n. geht eine anfangs negative Ladung einer Gasblase mit abnehmender Größe der Blase allmählich in eine positive Ladung über. Kolloidales Thoriumhydroxyd in der Fl. bewirkt dieselben Erscheinungen. (Philos. Magazine [6.] 44. 386—95. Aug. Univ. Toronto.) KYROPOULOS.

W. M. Hicks, *Über gewisse Annahmen in der Quantenbahentheorie der Spektren.* Die mathematische Behandlung der spektralen Erscheinungen begegnet den bekannten Schwierigkeiten, sobald es sich um mehr als den Kern und ein Elektron handelt. Unter Anerkennung von SOMMERFELDS Ansatz zu einer approximativen Lsg. der allgemeineren Probleme unterzieht Vf. die hierbei auftretenden Schwierigkeiten einer ausführlichen Betrachtung unter kritischem Vergleich mancher der gemachten Annahmen mit experimentellen Befunden. Insbesondere betrachtet Vf. die Anwendbarkeit der Formel von RITZ $p = N/(m + \mu + \alpha p)^2$ ausführlich und warnt vor der Überschätzung der Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Quantentheorie in einzelnen, oft untergeordneten Punkten. Näheres muß im Original nachgelesen werden. (Philos. Magazine [6.] 44. 346—51. Aug.) KYR.

John S. Townsend, *Die Geschwindigkeit von Elektronen in Gasen.* H. F. MAYER (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 18. 201; C. 1922. III. 109) hat eine Formel des Vfs. für die Geschwindigkeit von Ionen oder Elektronen in Gasen unter Einfluß elektrischer Kräfte kritisch betrachtet. Vf. legt dar, wie diese Kritik aus dem Übersehen der vom Vf. gemachten einschränkenden Bemerkungen hervorgeht, die ihre Gültigkeit auf große Ionen beschränkt, d. h. auf solche, deren Masse größer ist, als die der Gasmolekeln. (Philos. Magazine [6.] 44. 384—86. August [3/5.]) KYR.

F. P. Slater, *Der Anstieg der γ -Strahlen-Aktivität von Ra-Emanation.* Wie früher (vgl. Philos. Magazine [6.] 42. 904; C. 1922. I. 608.) wurde mittels einer Ionisationsmethode die γ -Strahlung des Prod. RaB nach Durchdringen verschieden dicker Pb- und Al-Schichten gemessen und daraus der Bruchteil K der Ionisation ermittelt, der RaB im radioaktiven Gleichgewicht mit RaC entspricht. Bei bekanntem K kann andererseits der Anstieg der γ -Strahlenaktivität in einer Röhre, die mit reiner Ra-Emanation gefüllt wurde, berechnet werden. Der so berechnete Anstieg deckt sich gut mit dem direkt vom Vf. gemessenen. Aus den

Messungen wurde der Absorptionskoeffizient der γ -Strahlung von RaB für Pb und Al berechnet. (Philos. Magazine [6.] 44. 300—04. Aug.) KYROPOULOS.

Pierre Auger und Francis Perrin, *Über die Zusammenstöße zwischen α -Teilchen und Atomkernen*. Vf. wandten die bekannte Methode der Sichtbarmachung der Bahnen von α -Teilchen mittelst Nebelbildung von C. T. R. WILSON und deren photographische Fixierung bei Argon und Wasserstoff an, um aus der Ablenkung der α -Teilchen durch die Atomkerne die von RUTHERFORD aufgestellte Winkelbeziehung durch Berechnung des wahrscheinlichsten Wertes der Ordnungszahl des getroffenen A-Atomes zu verifizieren. Dieselbe Verifikation ergab sich aus der Messung der Winkel des abgelenkten α -Strahls und des Atoms bei Wasserstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 340—43. 16/8. [31/7.*]) KYROPOULOS.

Schmolke, *Die Entropie und der Wärmesatz von Nernst*. Vf. erläutert die thermodynamischen Grundlagen des zweiten und dritten Wärmesatzes und streift die statistisch-kinetische Theorie. Er steht auf dem Standpunkt, daß die von NERNST ausgesprochene Fassung des dritten Wärmesatzes allgemeiner ist als die von PLANCK gegebene. (Die Wärme 45. 237—40. 12/5. Berlin.) WOHL.

N. A. Kolosowsky, *Formel zur Berechnung der spezifischen Wärme wässrig-alkoholischer Lösungen verschiedener Substanzen*. Vf. schlägt folgende empirische Formel vor: $C = 1 + n(C_0 - 1) + 0,004x - 0,00012x^2 + 0,00000069x^3$, wobei C die zu berechnende spezifische Wärme von Substanz A ist, n = Zahl der Grammäquivalente von A auf 200 H_2O , der Lsg., x = Zahl der Alkoholmoleküle auf 200 H_2O , C_0 = spezifische Wärme der wss. Lsg. eines Grammäquivalents von A in 200 Grammolekülen H_2O . Von 34 Bestst. war in 27 Fällen der Fehler nicht größer als 0,0005, und in 7 Fällen gleich 0,006—0,010. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 84. 10/2. 1916. [November 1915.] Petrograd.) OEHRN.

Ph. A. Guye † und T. Batuecas, *Über die Kompressibilität einiger Gase bei 0° unterhalb 1 Atmosphäre und ihre Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz*. Vf. verwenden mit einigen Verbesserungen den von JAQUEROD und SCHEUNER (Mem. Soc. Phys. Genève, 35. 659) beschriebenen App. Zur Rechnungsmethode vgl. GUYE (Journ. de Chim. physique 17. 141; C. 1919. III. 475). Es werden die Gasvolumina bei ca. 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ At. gemessen und aus den 3 Werten einer Versuchsreihe 2 Konstantenpaare der Gleichung $p v = a - b p$ bestimmt, die für die Abweichung $1 + \lambda$ vom Avogadro'schen Gesetz zu 2 Werten führen, aus denen das Mittel gebildet wird. Für O_2 werden 3 Versuchsgruppen mit auf verschiedene Weise dargestelltem Material durchgeführt. O_2 wird erstens aus $KMnO_4$, zweitens aus $(KNa)ClO_4$ gewonnen, drittens einer Bombe mit Elektrolytsauerstoff entnommen und in allen Fällen sorgfältig chemisch gereinigt, getrocknet u. mehrfach mit fl. Luft kondensiert u. fraktioniert. Das Mittel aus 12 Meßreihen ist $1 + \lambda = 1,00085 \pm 0,00002$, Kompressibilitätskoeffizient bei 0° u. 1 At. = $11,3 \cdot 10^{-6}$, Gaskonstante R (berechnet mit 1,4289 für die Normaldichte von O_2) 22,414.

H_2 wird einmal aus Al und KOH dargestellt, einmal der Bombe mit Elektrolytwasserstoff entnommen und nach sorgfältiger chemischer Reinigung mit fl. Luft von den letzten Verunreinigungen befreit. Es ergibt sich als Mittel aus 6 Meßreihen $1 + \lambda = 0,99935 \pm 0,00002$, Kompressibilitätskoeffizient/cm = $-8,6 \cdot 10^{-6}$, At.-Gew. (berechnet mit dem Gewicht eines Normalliters 0,089858) = 1,0077 in vollster Übereinstimmung mit dem Mittel der neueren Bestst.

CO_2 wurde aus $NaHCO_3$ und durch Verbrennung von Zucker dargestellt und nach sorgfältiger chemischer Reinigung mehrfach mit fl. Luft kondensiert und sublimiert. Vf. finden als Mittel aus 6 Meßreihen $1 + \lambda = 1,00706 \pm 0,00004$, Kompressibilitätskoeffizient/cm = $92,2 \cdot 10^{-6}$, Mol.-Gew. (Gewicht eines Normalliters = 1,97685) = 43,998, daraus At.-Gew. von C = 11,998. (Helv. chim. Acta 5. 532—43. [31/5.] Genf, Univ.) WOHL.

T. Batuecas, *Über die Kompressibilität einiger Gase bei 0° unterhalb 1 Atmosphäre und ihre Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz. II. Äthylen.* (Journ. de Chim. physique 16. 322; C. 1919. I. 10. Helv. chim. Acta 1. 136; C. 1919. I. 997. Helv. chim. Acta 5. 532; vorst. Ref.) C_2H_4 wurde aus A. und H_2SO_4 und für eine zweite Versuchsgruppe aus Alkoholampf durch katalytische Einw. von Al dargestellt. Als Mittel aus 6 Meßreihen ergibt sich die Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz $1 + \lambda$ zu $1,00780 \pm 0,00004$, der Kompressibilitätskoeffizient bei 0° und 1 At. zu $102 \cdot 10^{-6}$, das Mol.-Gew. (berechnet mit dem Werte 1,26401 für das Gewicht des Normal liters) zu 28,032 und daraus, wenn das At.-Gew. von H mit 1,0077 angesetzt wird, das At.-Gew. von C zu 12,000₆ in bester Übereinstimmung mit dem (vorst. Ref.) aus den Messungen an CO_2 berechneten Werte. (Helv. chim. Acta 5. 544—46. [31/5.] Genf, Univ.)

WOHL.

B. Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Georg Pfeleiderer, *Über die Löslichkeit von Sauerstoff in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.* Vff. haben von nachstehenden Fl. den Absorptionskoeffizienten α , d. i. das in 1 ccm des Lösungsm. gel. Vol. Gas, wenn dessen Partialdruck 1 At. beträgt, reduziert auf n. Bedingungen (0°, 760 mm) bestimmt. Daneben ist noch die OSTWALDSche Löslichkeit angegeben, d. i. das von 1 Vol. der Fl. gel., bei Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes vom Druck unabhängige Vol. des Gases, gemessen bei der Sättigungstemp. Zahlenmäßig unterscheiden sich diese beiden Löslichkeiten nur durch den Reduktionsfaktor von der Versuchstemp. auf 0° $\left(1 + \frac{t}{273}\right)$. Die Bestst. erfolgten nach 2 Methoden, die beschrieben und

an einem Beispiel erläutert werden. Die untersuchten Fl. sind: W., PAe. (bis 65°), Bzn. (65—100°), Petroleum (käuflich), Paraffinöl, Chlf., CCl_4 , $CHCl_3$ — $CHCl_2$, $CH_2 \cdot OH$, A. (96%ig), Isoamylalkohol, Aceton, Ä., Essigester, Bzl. (rein), Toluol, Xylol (käuflich), Nitrobenzol, Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Pyridin (schwach gelb). (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 5. 567—75. [März] 1920. Mühlheim-Rubr. Sep. v. Vff.)

ROSENTHAL.

E. Briner, S. Niewiazki und J. Wiswald, *Untersuchungen über die Ausnutzung nitroser Gase.* Es wird die Oxydation von NO in verschiedenen Richtungen experimentell und theoretisch untersucht. Vf. läßt äquimolekulare Mischungen von NO u. NO_2 in verschiedenen Verdünnungen mit N_2 auf Alkali einwirken und findet, daß bei großer Konz. der reaktiven Mischung sich nur Nitrit bildet und kein NO sich der Absorption entzieht, bei sehr kleiner Konz. NO_2 als solches unter B. gleicher Mengen Nitrat und Nitrit absorbiert wird und NO nicht auf Alkali einwirkt. Diese Ergebnisse bestätigen die Theorie von LE BLANC (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 541; C. 1906. II. 910.) Zur Entscheidung der Frage, ob sich NO mit O_2 direkt oder über N_2O_5 zu NO_2 vereinigt, werden beide Gase in verschiedenen Verhältnissen und Verdünnungen mit N_2 bei der Temp. der fl. Luft in Rk. gebracht, wo N_2O_5 und NO_2 als Bestandteile der Gasphase nicht mehr in Frage kommen. Es zeigt sich, daß auch bei 10fachem Überschuß von NO über O_2 noch erhebliche Mengen NO_2 entstehen, so daß dieses als primäres Reaktionsprod. zu betrachten ist, während N_2O_5 durch Addition von NO an NO_2 gebildet wird. Bei der Temp. der fl. Luft verläuft die Oxydation gegenüber Zimmertemp. sehr stark beschleunigt. Bei letzterer beträgt der oxydierte Anteil des NO eines Gemisches von 1% NO, 3% O_2 und 96% N_2 nach 142 Min. 50%, bei ersterer nach 1,3 Sekunde 97%! Demnach empfehlen sich tiefe Temp., um auch verd. nitrose Gase, wie Bogengase, fast vollständig auszunutzen, ohne große Reaktionskammern zu benötigen. (Helv. chim. Acta 5. 432—36. [13/3.] Genf, Univ.)

WOHL.

J. Clarens, *Die Katalysatoren und das chemische Gleichgewicht.* Es gilt, daß

die Einführung eines Katalysators das Gleichgewicht eines Systems in keiner Weise verändert. Bei umkehrbaren Vorgängen wie $2\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ist das Gleichgewicht erreicht, wenn die Geschwindigkeit der umkehrbaren Rkk. die gleiche ist. Ein Katalysator für das angeführte System ist CuCl_2 . Ändert dieses die Zus. der gasförmigen Phase, der es zugesetzt wird, nicht, so ist sein Einfluß auf die Geschwindigkeit der beiden Rkk. der gleiche. Vf. findet beim experimentellen Studium das Gegenteil. — Bei der Versuchsanordnung durchströmen die Gasgemenge HCl und O_2 , einerseits, H_2O und Cl_2 , andererseits ein im Verbrennungssofen erhitztes Glasrohr, das den Katalysator enthält. Die Verss. werden in verschiedener Hinsicht variiert: An- und Abwesenheit des Katalysators, Wirkungsgrad desselben bei wiederholter Benutzung, Verwendung derselben Katalysatorprobe für beide entgegengesetzte Rkk., Geschwindigkeit des Gasstromes, Temp. Zur Erzielung der Gasgemische wird O_2 durch rauchende HCl , Cl_2 durch H_2O geschickt. Gemessen wird die durchgeleitete Menge HCl und das daraus gebildete Cl_2 , im anderen Falle die durchgeleitete Menge Cl_2 u. der daraus gebildete HCl . Die Endprod. werden titrimetrisch bestimmt. Aus den verschiedenen Versuchsreihen ergibt sich: I. *System Cl_2 und H_2O* . HCl wird bei gelinder Temp. mit und ohne Katalysator gebildet; letzterer erhöht die Ausbeute. Bei stärkerem Erhitzen steigen die Ausbeuten ohne Katalysator kaum, mit demselben etwas stärker. Seine Wirksamkeit nimmt mit der Zeit (1—2 Stdn.) wesentlich ab, steigt aber wieder, wenn er inzwischen für das System $\text{HCl} + \text{O}_2$ benutzt wurde. Bei noch höherer Temp. werden die Ausbeuten mit u. ohne Katalysator annähernd gleich. II. *System HCl und O_2* . Bei gelinder Temp. wird ohne Katalysator überhaupt kein Cl_2 gebildet, wohl aber bei Ggw. desselben; das gleiche gilt bei stärkerem Erhitzen, aber die Cl_2 -Ausbeute steigt. Die Wirksamkeit nimmt mit der Zeit nicht ab. Bei noch stärkerem Erhitzen tritt auch Cl_2 ohne Katalysator auf, bei Ggw. desselben jedoch in doppelter Menge. Es ergibt sich die Folgerung: Die Einw. des Katalysators auf die beiden Rkk. ist verschieden. Vf. diskutiert dieses Ergebnis wie folgt: Sind die Komponenten des Systems bei einer bestimmten Temp., bei der sich die Umsetzungen vollziehen können, im Gleichgewicht, einmal mit, das andere Mal ohne CuCl_2 , u. wird plötzlich abgekühlt, so gibt es keinen Grund dafür, daß die Zus. der Gase in beiden Fällen gleich sei. Durch die Einführung des CuCl_2 wird ein vollständig anderes System erzielt: CuCl_2 kann Cl_2 entwickeln, O_2 absorbieren, CuCl , CuO , Cu_2O und Oxychloride bilden. Es gibt also keinen Grund dafür, daß ein Katalysator die Geschwindigkeit zweier entgegengesetzter Rkk. in gleicher Weise beeinflusst. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 299—307. April. [7/3.] SIELSCH.

D. Organische Chemie.

Louis Leighton Bircnmschaw, *Die Oberflächenspannung der Gemische von Alkohol und Wasser bei 25°*. Vf. bestimmt mittels der Tropfengewichtsmethode die Oberflächenspannung in Gemischen von W. und A. bei 25°, von reinem W. bis zu reinem A. Der von FIRTH (Journ. Chem. Soc. London 117. 268; C. 1920. IV. 112) beobachtete Knick der Kurve der Oberflächenspannung bei 4,47% Gehalt an W. wurde nicht bestätigt, er scheint auch in Wirklichkeit nicht vorhanden zu sein, da aus einer Arbeit von HARKINS und BROWN (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 499; C. 1919. IV. 857) hervorgeht, daß die von FIRTH für das Alkoholende der Kurve erhaltenen Werte infolge fehlerhafter Ausmaße der Apparatur inkorrekt sind. — Vf. benutzte den von HARKINS und BROWN angegebenen App. mit geringen Abänderungen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 887—91. Mai [30/3.] Cambridge, Univ.) BEHRLE.

Anton Kailan, *Über die Bildung und Hydrolyse von Lactonen*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 84. 111; C. 1920. I. 797.) Es werden von Emanuel Franz

Neumann die Arbeiten von HENRY (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 96; C. 92. II. 452) und TAYLOR und CLOSE (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 422; C. 1918. I. 179) über die Geschwindigkeit der Lactonb. experimentell nachgeprüft, und Verss. am Valerolacton in A. und A.-W.-Gemischen ausgeführt. Die Ergebnisse werden vom Vf. theoretisch behandelt.

Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der autokatalytischen B. von γ -Oxybutter- und γ -Oxyvaleriansäurelacton in wss. Lsg. ebenso wie die Bildungsgeschwindigkeit bei Ggw. von Monochloressigsäure praktisch nur der $[H^+]$ proportional ist. Damit bestätigen sich die l. c. ausgesprochenen Vermutungen über die Ungenauigkeit der Ergebnisse von HENRY. Bei Verwendung von HCl als Katalysator bis zu ca. 0.2 Mol/l ist die Lactonisierungsgeschwindigkeit proportional der Gesamtkonz. der ersteren. Bei größerer HCl-Konz. hält sich die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der der $[H^+]$ und der $[HCl]$. Dieses Verh. findet seine Erklärung, wenn man nur die H Ionen als selbständig katalytisch wirksam ansieht und der HCl die Fähigkeit zuschreibt, gleich den Neutralsalzen die Wrkg. der H-Ionen zu erhöhen. Die von TAYLOR und CLOSE aus der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von KCl zu HCl gezogenen Schlüsse auf das Verhältnis der katalytischen Wirksamkeit von H-Ionen und HCl werden damit hinfällig. Ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Aktivitätskoeffizienten von NOYES läßt sich nicht erkennen. In 99%ig. A. verläuft die B. von Valerolacton sowohl mit HCl als auch ohne Katalysator viel rascher als in W. Mit steigendem Zusatz von W. sinkt die Geschwindigkeit der Lactonbildung noch schneller als die der Veresterung, und zwar noch unter den in reinem W. beobachteten Wert, dem sie sich dann allmählich wieder nähert. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 63—93. 20/4. 1922. [22/11. 1921]. Wien. Univ.) WOHL.

Hans Schrader, *Über die Beständigkeit von Natriumformiat, -acetat und -oxalat gegen Druckoxydation.* Bei 3-std. Versuchsdauer konnte bei 160° keine Oxydation bemerkt werden, bei 210° war sie lebhaft, bei 260° sehr stark. Formiat und Oxalat scheinen sich gleich schnell zu oxydieren, während Acetat anscheinend langsamer angegriffen wird. Die Ggw. von Na_2CO_3 oder NaOH hatte auf die Oxydation keinen merklichen Einfluß. Zwischenstufen zwischen den 3 organischen Säuren und CO_2 konnten nicht nachgewiesen werden. Weder ließ sich beim Formiat das Auftreten von Oxalat entdecken, auch bei Anwendung des Ca-Salzes nicht, noch konnte beim Acetat die B. von Oxalat oder Formiat beobachtet werden. (Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 5. 193—99. [Febr.] 1920. Mülheim-Ruhr. Sep. v. Vf.) ROSENTHAL.

Philippe Dumesnil, *Über die Verseifung der Mono- und Diäthyläther der Diäthylmalonsäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 320—24. April. [18/2.]. — C. 1921. III. 463.) SIELISCH.

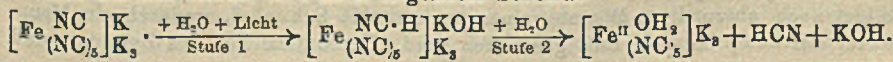
Alex. Mc Kenzie und Nellie Walker, *Optische Aktivierung von Traubensäure durch l-Äpfelsäure.* (Vgl. MC KENZIE, Journ. Chem. Soc. London 107. 440; C. 1915. II. 121.) Fügt man l-Äpfelsäure zu einer wss. Lsg. von traubensaurem Na, so erhält man Krystalle von saurem, rechtsweinsaurem Na zusammen mit dem Racemat. Wiederholte man den Prozeß mehrmals, so stieg die Drehung auf den doppelten Betrag. Folgende Säuren bewirkten keine Aktivierung: l-Milchsäure, l-Mandelsäure, l-Acetylmandelsäure, d-Äthoxybernsteinsäure, d-Dimethoxybernsteinsäure, d-Dimethoxybernsteinsäuremonamid, l-Phenylmethoxyessigsäure, l-Tropasäure, l- und d- β -Oxy- β -phenylpropionsäure, l-Chininsäure, d-Camphersäure, l-Camphansäure, l-Asparagin, l-Asparaginsäure. — Die Salze von rac.-Mandelsäure und rac.-Dimethoxybernsteinsäure ließen sich mit Hilfe von l-Äpfelsäure nicht aktivieren. — Saures traubensaures Alkali (Na, Rb, Cs) ließ sich durch Krystallisation aus einer wss. Lsg. von l-Äpfelsäure aktivieren. (Journ. Chem. Soc. London 121. 349—57. März. [11/1.]. Dundee, Univ. St. Andrews, Univ.) SONN.

A. Reyckler, *Ammoniakalisches Kupferhydroxyd und Cellulose. Einige Bemerkungen zu der Abhandlung von Edm. Connerade.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 176; C. 1914. II. 317.) Die von CONNERADE in Tabellen angegebenen Werte der Fixierung des Cu durch Cellulose rechnet Vf. um in Milliatome Cu u. Millimole von Cellulose und NH_3 . Hierbei zeigt sich, daß in der Lsg. stets eine konstante Menge Cu vorhanden ist, während der Rest des Cu in bestimmtem Verhältnis von der gel. und in geringerem Maße von der nicht gel. Cellulose absorbiert wird. Auch für die NH_3 -Bindung jedes Cu-Atomes scheint in grober Annäherung eine gewisse Abhängigkeit von der überschüssigen NH_3 -Menge der Lsg. vorzuliegen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 310—13. Okt.—Nov. 1919. [16/6. 1914.])

SIELISCH.

G. de Bruin, *Beitrag zum Studium der Nitrocellulosen.* Vf. hat an einem umfangreichen Material, das unter genauer Innehaltung der gleichen Versuchsbedingungen in technischem Maßstabe gewonnen worden war, die Beziehungen zwischen N-Gehalt einerseits und der Beständigkeit bei 95° , bei 132° und der Löslichkeit in Ä.-A. andererseits untersucht. Der N-Gehalt der geprüften Nitrocellulosen schwankte zwischen 11,0 und 13,5%. Auf Grund seiner Ergebnisse schließt sich Vf. der Theorie von VIELLE (Mem. de Poudres et Salpêtres 2. 217) an, nach welcher der Cellulose die Formel $(\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_{30})_x$ zukommen soll. Die untersuchten Prodd. bestehen danach aus Gemischen einer *Eneamitrocellulose*, $(\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_{11})\text{NO}_2$, einer *Hendekamitrocellulose*, $(\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_9)(\text{NO}_2)_{11}$, und zweier *Decanamitrocellulosen*, $(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{10})(\text{NO}_2)_{10}$, von denen die eine in Ä.-A. l., die andere darin unl. ist. Bezüglich ihrer Beständigkeit unterscheiden sich die beiden Isomeren nicht voneinander. Diese Eigenschaft hängt lediglich von dem N-Gehalt ab und kann als additiv betrachtet werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 40. II. 632—64. 15/11. [20/9.] 1921. Ouderkerk a. d. Amstel, Fabrik f. Schießbaumwolle u. Nitroglycerin.)

Oskar Baudisch und **Lawrence W. Bass**, *Eisen als lichtchemischer Katalysator.* I. *Über die Zersetzung von Ferrocyankalium im Tageslicht.* (Vgl. BAUDISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 413; C. 1921. I. 782.) Die Zers. von Ferrocyankalium bis zu Ferrohydrat erfolgt auch bei völliger Abwesenheit von O beim Belichten. Im Sonnenlicht trat bei Ggw. von Alkali ein deutlicher Farbwechsel von hellgelb nach schwach citronengelb schon nach wenigen Minuten ein, der im Dunkeln reversibel war. Bei längerer intensiver Bestrahlung zeigte sich ein geringer Nd. von $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Bei Ggw. von Luft ist die Gelbfärbung viel intensiver und vertieft sich immer mehr. Bei nicht völliger Entfernung von O aus der Lsg. war daher der Umschlag intensiver; nach mehrstündiger Bestrahlung entstand ein geringer Nd. von moosgrünen Krystallen von *Ferrohydratperoxyd* (I). Im offenen Gefäß bewirkt Sonnenlicht noch intensiver Gelbfärbung, allmählich eine rotbraune Trübung unter B. eines Nd. von amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Bei Bestrahlung einer n. wss. Ferrocyanalkaliumlg. in Ggw. von Phenolphthalein erfolgt schon nach $1\frac{1}{2}$ Minuten intensive Rotfärbung, die Lsg. wird also alkal. Bei Bestrahlung der Lsgg. für sich findet Rotfärbung bei Prüfung mit Phenolphthalein erst nach 10—20 Minuten statt, im Dunkeln verschwindet die alkal. Rk. wieder. Mit Guajactinktur ist dabei kein aktiver O nachweisbar. Dies ist die erste Stufe der lichtchemischen Zers.; wichtig ist, daß die primäre Wrkg. im Dunkeln reversibel ist und von in W. gel. O unabhängig. Die zweite Stufe dagegen ist eine reine O-Wrkg., wie bei Ggw. von O mittels Guajactinktur und bei O-freier Bestrahlung mittels Nitrosobenzol nachweisbar, bei dessen Ggw. im Sonnenlicht nach 10—20 Minuten intensive Violettfärbung erfolgt, eine Rk., die im Dunkeln nicht mehr rückgängig ist. Der Verlauf der Rk. erklärt sich nach folgendem Schema:



Bei der Rk. mit Nitrosobenzol ist B. von (II.) anzunehmen. Bei Zusatz von Guajactinktur in CHCl_3 nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. Sonnenbestrahlung einer n. wss. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. färbt sich diese blitzartig tiefblau, wodurch aktiver O angezeigt wird. Die oxydative Wrkg. von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Luft} + \text{Licht}$ ist so stark, daß sich damit bei Zimmertemp. der Pyrimidinring im 6-Methyluracil unter B. von Harnstoff sprengen läßt. Wie die weitere lichtchemische Zers. der intermediären Pentacyanverb. (III.) statthat, ist noch unbestimmt. Die Reaktion scheint nicht einfach im Sinne $\text{FeC}_7''' \rightarrow \text{Licht Fe}'' + 5\text{C}_7'$ zu verlaufen. Denn bei Sonnenbestrahlung von reinem Na-Pentacyanoaquoferroat bei Abwesenheit von O erfolgte schon nach wenigen Minuten eine lichtgrüne, sich rasch vertiefende u. schließlich tief dunkelblaugrün werdende Färbung. Allmählich trat wieder Entfärbung ein; der moosgrüne Nd. war $\text{Fe}(\text{OH})_2$, durch Spuren O ins Peroxyd verwandelt. Daraus geht hervor, daß die Pentacyanverb. im Gegensatz zur Hexacyanverb. auch bei fast

I. $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_3(\text{OH})_2$, II. $[\text{Fe}''\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}(\text{NC})_5]_3$, III. $[\text{Fe}(\text{NC})_5]_3$, IV. $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_3(\text{OH})_2$ völliger Abwesenheit von O durch Licht rasch und vollkommen in $\text{Fe}(\text{OH})_2$, KOH und KCN zers. wird. Die B. blauer, in W. l. Verbb. weist auf Zwischenstufen bei der Rk. hin. Der Vers. beweist indirekt, daß bei der Bestrahlung von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ohne O nur spurenweise KCN abgespalten wird, da die ausfallende Menge $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sehr gering ist. Läßt man nach der Belichtung die Fl. offen am Tageslicht, so tritt Lsg. unter Gelbfärbung $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ein, dann erfolgt Trübung und nach 1 bis 2 Tagen Abscheidung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Frische wss. Lsgg. von Natriumpentacyanoaquoferroat zeigen alkal. Rk. und färben Phenolphthalein auch im Dunkeln sofort. Beim Stehen an der Luft zeigen sie die Guajacrck. schon nach wenigen Minuten, auch im Dunkeln. Sie besitzen großes spezifisches Oxydationsvermögen. Die Wrkg. von Ferrohydratperoxyd als gleichzeitiges Oxydations- und Reduktionsmittel wird so erklärt, daß der in der inneren Sphäre peroxydartig gebundene O in (I.) 1 Mol. W. unter B. von Verb. (IV.) bindet. Die in dieser an Fe koordinativ gebundene Gruppe O_2H zers. sich dann in $\text{O}_2 + \text{H}$, d. h. aktivierten molekularen O und atomaren H. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist in wss. Lsg. auch im Sonnenlicht bei Abwesenheit von O vollkommen beständig (vgl. oben). Durch Ggw. von O wird der Energiegehalt des Fe-Ions sehr gesteigert, bei Abwesenheit anderer reaktionsfähiger Verbb. werden die eigenen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Moleküle unter B. mehrkerniger komplexer Salze gebunden. Die in innerer Sphäre an ein Fe-Ion gebundenen Gruppen vermögen weitere Reste oder Moleküle anzulagern (vgl. HOFMANN, LIEBIGS Ann. 312. 1; C. 1900. II. 557). Ein ähnliches chemisches Verh. ist für die Gruppen CN im $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, NO im Nitroprussidnatrium u. O_2 im Natriumpentacyanoperoxyferroat bzgl. ihres Additionsvermögens anzunehmen. Die stark reduzierende Wrkg. des leicht abspaltbaren H in CNH und NOH (Stickstoffsäure) beruht auf ähnlichem Verh. Wenn man dem H im O_2H die gleiche reduzierende Wrkg. zuschreiben dürfte, wäre die reduzierende Kraft des Ferrohydratperoxyds hinreichend erklärt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2698 bis 2706. 16/9. [24/7.] New-Haven [Conn., U. S. A.], SHEFFIELD-Lab. d. Yale-Univ.) BEN.

C. Maignon und M. Fréjacques, *Die synthetische Darstellung des Harnstoffes aus Ammoniak*. (Vgl. auch kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; C. 1922. III. 349.) Das Zwischenprod. Ammoniumcarbonat wird teils aus den gasförmigen Komponenten CO_2 und NH_3 , teils durch Einleiten von CO_2 in fl. NH_3 gewonnen. — *Dissoziation des Ammoniumcarbamat*. Zur Messung des Dissoziationsdruckes wird das Carbamat in ein oben geschlossenes, zylindrisches Glasgefäß gebracht, das unten durch ein Glasrohr verlängert ist. Dieses ist unten zweimal rechtwinklig gebogen, läuft dann den Zylinderwandungen parallel nach oben und bildet nach abermaliger Biegung einen horizontalen Schenkel, wodurch ein Manometer mit komprimierter Luft geschaffen wird. Der untere Teil des Zylinders und

das Glasrohr ist mit Hg gefüllt, das zum Teil auch die engere Manometerröhre erfüllt. Der App. ruht völlig in einem Ölbad, bis auf den horizontalen Manometerschenkel. Die Temp. wird durch Rührwerk und Thermoregulator eingestellt. (Vgl. Abbildung im Original.) Das Hg wird durch Neigen bis zu einem geeigneten Punkte des engen Manometerrohres, dem Nullpunkte, gebracht, und das Ende des Schenkels unter Festlegung von Druck u. Temp. zugeschmolzen. Das Zylindergefäß ist zum leichteren Zuschmelzen oben röhrenförmig erweitert. Eine hinreichende Menge Carbamat wird in den Zylinder auf das Hg gebracht, der App. auf 63° erhitzt, um durch die Zersetzungsgase alle Luft auszutreiben, worauf mit dem Lötrohr zugeschmolzen wird. Es wird bis zur Versuchstemp. erhitzt u. nach vollendeter Einstellung das Hg-Ende in der Manometerröhre markiert. Die Calibrierung des Manometers wird durch Füllen mit Hg unter Berücksichtigung seines Gewichtes vervollständigt. Man erfährt so genau das anfängliche Luftvolumen, bezogen auf den Nullpunkt, u. die Luftvolumina bei der Herst. des Gleichgewichtes. — Der Gleichgewichtsdruck wird bei 81° zu 3,18 Atm., bei 93° zu 5,2 Atm. gefunden, die Bildungswärme des Carbamates im Mittel zu 37,8 cal errechnet. Die nach der NERNSTschen Formel berechneten Werte sind, verglichen mit den gefundenen zu niedrig. — *Dissoziationsdrucke des Carbamates*. Die mit den Ergebnissen am besten im Einklang stehende

Formel $\log p = -\frac{4,821}{T} - 15,4 \log T + 53,3586$ ergibt für die Dissoziations-

drucke bei höheren Temp. folgende Werte: bei 100°; 120°; 130°; 145°; 150° entsprechend die Drucke 6,4; 14,6; 20,8; 28,9; 33,8; 39,4 Atm. FICHTER und BECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3473; C. 1912. I. 76) geben bei 130° 36,6, bezw. 36,9 Atm., bei 133° 41 Atm. an. Diese Werte müssen als falsch angesehen werden, da sie unter Bedingungen erhalten sind, unter denen sich das Carbamat bereits in Harnstoff und H₂O zersetzt. — *Statisches Studium der Reaktion*. Bei der Zers. des Carbamates überdecken sich folgende Rkk.:

I. $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. II. $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_2) = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$.
 III. $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$. IV. $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2 = \text{CO}_2\text{H}(\text{NH}_4) + \text{NH}_3$.
 V. $\text{CO}_2\text{H}(\text{NH}_4) = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$

zu einem bivalenten System. Das System wird für jede Temp. monovariant, wenn die gasförmige Phase durch den maximalen Dissoziationsdruck verschwindend klein wird. Die maximalen Gleichgewichtsdrucke werden in einer sehr eng gehaltenen Apparatur bestimmt, die nach den gleichen Prinzipien wie die oben beschriebene gebaut ist, und deren Zylinder so vollständig als möglich mit Carbamat gefüllt ist. Sie betragen bei 100, 122, 135, 150°, bezw. 9,03; 20,95; 33,14; 55,09 Atm. Da jedoch die Luft nicht völlig ausgeschlossen werden kann, so sollten die Werte zu niedrig sein. Spezialbest. zur Festlegung der Fehlergrenze ergaben, daß die Abweichungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen. Die Werte stellen also praktisch die maximalen Dissoziationsdrucke dar. Sie liegen höher als die oben angegebenen Dissoziationsdrucke des Carbamates, auch höher als die Summe der Drucke von H₂O und Carbamat. Der Grund liegt in dem Auftreten der Nebenrkk., die die Rk. $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ überdecken. — *Feststellung des gebildeten Harnstoffes* in den verschiedenen Gleichgewichtszuständen. Das Carbamat muß so vollständig als möglich ein zugeschmolzenes Rohr erfüllen, das auf die bestimmte Temp. zur Einstellung des Gleichgewichtes gehalten wird. Alsdann enthält das Rohr eine fl. und eine gasförmige Phase. Die Ausbeute ist nicht nur von der Temp., sondern auch von dem Vol. abhängig, in dem eine bestimmte Menge Carbamat erhitzt wird. Die gefundenen Werte sind Minimalwerte. Im Reaktionsgemenge wird zunächst NH₃ titriert, dann der Gesamt-N nach KJELDAHL bestimmt; aus der Differenz folgt der Harnstoffgehalt. Gefunden wurde bei 130° (39 Stdn.) 39,2%, bei 134° (40 Stdn.) 39,92%, bei 140° (40 Stdn.) 41,3%, bei 145° (24 Stdn.)

Ch. [2] 56. 93; C. 97. II. 696), sondern schon bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und selbst beim Stehenlassen bei Zimmertemp. in viel Cyclopentanon, weniger Cyclobutanocarbonsäurealdehyd u. geringe Mengen des Glykols III. übergeführt. Im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit der 1-Jod-1-methylcyclobutan J gegen OH austauscht, dürfte auch bei der Umwandlung des Bromids als Zwischenphase das Bromhydrin auftreten. Auch die auffallend reichliche B. von Glutarsäure bei der Einw. von HNO_3 auf das Chlorhydrin ist auf intermediäre B. eines Cyclopentanderiv. zurückzuführen.

Experimenteller Teil. *Chlorhydrin des Methylencyclobutans*. In 50%ig. Ausbeute aus Methylencyclobutan und HOCl (aus Chlorkalk und verd. Essigsäure). Kp._{30} 64,5°; Kp._{33} 75°; Kp._{47} 83°; Kp._{747} 158°; D.^0_4 1,1657; D.^{15}_4 1,1502; D.^{20}_4 1,1448; $n_D^{15} = 1,1657$. Verschieden von dem Cyclopentenchlorhydrin von MEISER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2051; C. 99. II. 367). Dürfte vorwiegend Formel I. entsprechen und nur geringe Mengen von II. enthalten. — *Phenylurethan*. Nadeln aus Chlf. durch PAe., F. 112,5—113°. — Durch Erwärmen von 10 g Chlorhydrin mit 25 g Bleioxyd und 50 ccm W. unter Rückfluß wurden 6 g Cyclopentanon erhalten (Oxim, F. 58,5°; Semicarbazon, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_2$). — 5 g Chlorhydrin, mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,2) auf dem Wasserbade gekocht, lieferten 2,8 g Glutarsäure (F. 95—95,5°) u. 0,4 g Bernsteinsäure (F. 185—186°) neben einer öligen Säure (1-Chlorcyclobutanocarbonsäure-1?). — *Oxyd des Methylencyclobutans*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ (IV.). In schwankender Ausbeute durch Einw. von KOH (100 g 85%ig. KOH + 65 ccm W.) auf das Chlorhydrin in der Wärme. Bewegliche Fl. von etwas stechendem Geruch. Kp._{764} 89 bis 92°; D.^0_4 0,9284; D.^{15}_4 0,9133; $n_D^{15} = 1,4230$. Beim Auftropfen auf wasserfreies ZnCl_2 entsteht in energischer Rk. Cyclobutanocarbonsäurealdehyd, der durch Ag_2O zu Cyclobutanocarbonsäure oxydiert wird. — *Methylencyclobutandichlorid* (V.) entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Chlorhydrins. Kp._{36} 67—69°; D.^0_4 1,1928; D.^{15}_4 1,1772; $n_D^{15} = 1,4756$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2730—37. 16/9. [1/3.]

RICHTER.

N. J. Demjanow und Marie Dojarenko, *Darstellung von Cyclobutanon durch pyrochemische Zersetzung der 1-Oxycyclobutan-1-carbonsäure*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2730; vorst. Ref.) 1-Bromcyclobutan-1-carbonsäure (krystallinisch, Kp._{40-50} 145—155°) liefert beim Kochen mit der doppelten Menge W. und 1 Mol. K_2CO_3 (5 Stdn.) in 94%ig. Ausbeute 1-Oxycyclobutan-1-carbonsäure und deren Anhydride. Unter 8—10 mm geht bei 168—170° die Oxysäure als farbloses, dickes Öl über, während die Anhydride zurückbleiben; auch durch Behandeln mit W. ist eine Trennung möglich. Die Säure und ihre Anhydride zersetzen sich von 270° an, hauptsächlich bei 280—300° unter B. von Cyclobutanon (15% der Theorie), CO, wenig CO_2 und W.; als Rückstand hinterbleibt ein schwarzes, wohl aus Kondensationsprodd. von Cyclobutanon und vielleicht auch von Cyclobuten bestehendes Harz. — *Semicarbazon des Cyclobutanons*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_2$. Federförmige Aggregate aus sd. A., F. bei raschem Erhitzen 212° unter Zers. — *Dibenzalcylobutanon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus Cyclobutanon, Benzaldehyd und KOH in 60%ig. A. Blättchen aus Chlf. F. 170—171°. Sll. in b. Chlf., fast unl. in wss. A. und in Ä. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 orangerot. — *Anhydride der 1-Oxycyclobutan-1-carbonsäure*. a) Verb. vom F. 65°. Krystalle aus w. verd. A. oder h. W. Sll. in Bzl., Ä., absol. A. Besitzt nach ebullioskopischen Messungen in Ä. die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, nach kryoskopischen Messungen in Bzl. die Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4]_2$. — b) Neben der krystallisierten Verb. entstehen amorphe, in allen Lösungsm. unl. Anhydride, die beim Erhitzen in CO und Cyclobutanon zerfallen. Bei 5-stdg. Erhitzen mit W. auf 100—120° trat keine Veränderung ein. Bei 150—160° wurde eine leichte, an Holundermark erinnernde, unl. Verb. $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4]_x$ gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2737—42. 16/9. [1/3.]

RICHTER.

Maurice Prud'homme, *Die übereinstimmenden Zustände: Die Halogenderivate des Benzols.* (Vgl. Journ. de Chim. physique 18. 270; C. 1921. III. 906.) I. Die Kpp. bei gewöhnlichem Druck werden bisweilen als übereinstimmender Zustand für alle Körper angesehen. Nach VAN DER WAALS sind jedoch die reduzierten Werte der absol. Temp. T , des Druckes P und des Vol. D , wenn T_c , P_c und D_c die kritischen Konstanten sind, entsprechend T/T_c , P/P_c und D/D_c . Wird $P=1$, so müßte für alle Körper $1/P_c$ und damit P_c konstant sein, was aber nicht zutrifft. Was den Atmosphärendruck betrifft, so stellt er eine Art pseudoübereinstimmenden Zustand dar. Nur bei der einzigen Körperklasse, den halogenisierten Benzolderiv. stimmen die reduzierten Werte überein:

	T_c	T_1	T_f	$T_1 : T_c$	$T_f : T_c$	P_c
Fluorbenzol	559,6	358	201	0,640	0,359	44,62
Chlorbenzol	633	405	228	0,639	0,360	44,64
Brombenzol	670	429	242	0,640	0,361	44,64
Jodbenzol	721	461	260	0,639	0,360	44,64

Allen gemeinschaftlich ist die Beziehung $T_1 : T_c = 0,640$. Vom Kp. zum Fp. sinkt der Dampfdruck und tendiert nach 0 und stellt beim F. einen übereinstimmenden Druck dar. Es herrscht die Beziehung $T_f/T_c = 0,360$. Hieraus folgt $T_1/T_c + T_f/T_c = 1$; $T_1 + T_f = 1$; $T_f/T_1 = 3^2/4^2$.

II. Der kritische Druck der 4 Körper ist gleich und beträgt 44,63 Atm. Die große Übereinstimmung der Werte der Dampfdrucke in mm Hg für die gleichen reduzierten Temperaturwerte zeigt folgende Tabelle, in der als Ausgangspunkt die Temp. von 100° für Fluorbenzol gewählt wurde. (Vgl. LANDOLTS Phys. Chem. Tabellen 1912. 391):

	t	T	P
Fluorbenzol	100°	373°	1175 mm
Chlorbenzol	149°	422°	1178 „
Brombenzol	173,6°	444,6°	1172 „
Jodbenzol	207,6°	480,6°	1173 „

III. Es wurden die reduzierten Werte der DD. d/D_c für die Temp. vortehender Tabelle berechnet. Sie differieren wenig. Der Durchschnittswert beträgt 2,64. Die Temp. am absol. Nullpunkt können auch als übereinstimmende Zustände betrachtet werden. Die Werte der DD. beim absol. Nullpunkt D_0 wurden mit Hilfe der Formel von CAILLETET und MATHIAS berechnet. Die Beziehung D_0/D_c muß konstant sein, sie ist praktisch gleich 3,87:

	d	D_c	$d : D_c$	D_0	$D_0 : D_c$
Fluorbenzol	0,9283	0,3541	2,62	1,370	3,87
Chlorbenzol	0,9664	0,3654	2,64	1,411	3,86
Brombenzol	1,2864	0,4853	2,65	1,875	3,86
Jodbenzol	1,5438	0,5814	2,65	2,265	3,89

IV. Diesen relativen Konstanten reihen sich als absol. Konstanten die Werte für den Brechungsindex an bei der kritischen Temp. n_c und beim absol. Nullpunkt n_0 . Sie wurden nach der Formel von PH.-A. GUYE $M = 1,8 \frac{T_c}{P_c} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} d$ berechnet:

	n_c	n_0	$n_0 : n_c$
Fluorbenzol	1,1278	1,5595	1,38
Chlorbenzol	1,1274	1,5527	1,37
Brombenzol	1,1282	1,5582	1,38
Jodbenzol	1,1274	1,5585	1,38

Vf. hat früher (Journ. de Chim. physique 11. 590; C. 1914. I. 10) die Gleichung $M = A \cdot T_c/P_c \cdot D_c$ abgeleitet, in der A eine Konstante darstellt, die mit den Körper-

klassen wechselt, aber nahe 22 liegt. Für die Benzolhalogenderivv. mit $A = 21,65$ und $P_c = 44,63$ folgt $P_c/A = 2,06$ und damit $D_c = 2,06 \cdot M/T_c$. Folgende Tabelle zeigt die so errechneten und die beobachteten Werte von D_c :

	M	D_c (beobachtet)	D_c (errechnet)
Fluorbenzol	96	0,354	0,353
Chlorbenzol	112,5	0,365	0,366
Brombenzol	157	0,484	0,483
Jodbenzol	204	0,581	0,582

V. Die von HERZ (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 323; C. 1919. III. 946) abgeleitete Gleichung $L = T_1/T_c \cdot P_c/D_c$ findet ihre angenäherte Bestätigung bei den Benzolhalogenderivv. Da für letztere T_1/T_c und P_c denselben Wert besitzen, nimmt die Gleichung die einfache Form $L = A'/D_c$ an, wobei A' eine Konstante darstellt. Es ergibt sich die Folgerung: In dem System der relativen Messungen, das die reduzierten Werte von Temp., Druck und D. darstellt, unterscheiden sich die 4 Halogenbenzolderivv. nicht voneinander. Die Eigenschaften der 4 Halogenelemente sind in diesen Verbb. völlig maskiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 295—99. April. [20/2.])

SIELISCH.

Oscar Lisle Brady, *Die Nitrierung von m-Nitrotoluol*. Im Gegensatz zu GIUA (Gazz. chim. ital. 51. II. 113; C. 1921. III. 1461) und in Übereinstimmung mit DREW (Journ. Chem. Soc. London 117. 1615; C. 1921. I. 616) findet Vf. wieder (vgl. BRADY und TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London 117. 876; C. 1920. III. 540), daß bei der Titrierung von *m-Nitrotoluol* außer 2,3-4- und 2,4,5- auch 2,3,6-*Trinitrotoluol*, F. 110—111°, entsteht. — Letztere Verb. gibt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. in der Kälte keinen Nd. — Man kann die Isomere auch durch Behandlung mit Na_2SO_4 trennen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 328—31. März. [13/2.] London, Univ.)

SONN.

Oscar Lisle Brady, James Nelson Edmund Day und William Joseph Woodgate Rolt, *Die Dinitrotoluidine*. (Vgl. BRADY und TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London 117. 876; C. 1920. III. 540. BRADY und WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. London 117. 1137; C. 1921. I. 240). Fügt man eine Lsg. von 5-Nitroaceto-*m-toluidid* in konz. H_2SO_4 zu HNO_3 oder die feste Acetylverb. zu einem Gemisch von HNO_3 + H_2SO_4 , so entsteht hauptsächlich 5,6-Dinitro-*m-toluidid*, gibt man die Acetylverb. zu rauchender HNO_3 , so überwiegt 4,5-Dinitro-*m-toluidid*; das dritte mögliche Isomere, 2,5-Dinitro-*m-toluidid*, wurde nicht gefunden.

Experimentelles. 3,5-Dinitro-*p-toluidin*. Man gibt 20 g Aceto-*p-toluidid*, allmählich im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. zu 200 ccm rauchender HNO_3 bei einer Temp. unterhalb 15°, gießt auf Eis, filtriert sofort und wäscht gut aus. Die Acetylgruppe wird durch Erwärmen (1 Stde) mit 100 ccm H_2SO_4 (1 : 1) auf dem Wasserbade abgespalten. F. 165—168°. — 3,5-Dinitrotoluol. Wird am besten gereinigt durch Erwärmen mit 70%ig. HNO_3 auf dem Wasserbade. Aus Bzl. u. PAe. umkrystallisiert. — 5-Nitro-*m-toluidin*. Man löst 10 g Dinitrotoluol in 100 ccm A., fügt 60 ccm 15%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hinzu und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. — 5-Nitroaceto-*m-toluidid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Bzl. mkr. Pulver, F. 187°. — Nitrierung des 5-Nitroaceto-*m-toluidids*. 1. Man gibt eine Lsg. von 5 g 5-Nitroaceto-*m-toluidid* in 25 ccm konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung zu 18 ccm HNO_3 (D. 1,5) innerhalb 40 Min. (Temp. unterhalb 9°). Aus A. u. Essigsäureanhydrid schied sich 5,6-Dinitroaceto-*m-toluidid*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, aus. Schwach gelbes, sandiges Pulver, F. 172°. — 5,6-Dinitro-*m-toluidin*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Bzl. orangegelbe Tafeln, F. 165°. — 2. 5 g 5 Nitroaceto-*m-toluidid* werden im Laufe von 15 Min. zu 50 ccm HNO_3 (D. 1,5), die man auf 2—3° hält, hinzugegeben; nach 40 Min. auf Eis gegossen. Durch 2malige Krystallisation aus A. reines 4,5-Dinitroaceto-*m-toluidid*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Aus A. Nadeln, F. 177°. — 4,5-Di-

nitro-m-toluidin, $C_7H_7O_4N_3$. Aus A. bräunlichgelbe Nadeln, F. 141°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 526—32. März. [1/3.] London, Univ.) SONN.

James Scott und Robert Robinson, *Notiz über 2,3- und 2,5-Dinitro-p-toluidin*. Die Nitrierung von *2-Nitroacet-p-toluidid* führt mit HNO_3 allein zu dem entsprechenden Dinitro-2,3-prod., während in Ggw. von H_2SO_4 2,5-Dinitroacet-p-toluidid sich bildet. Die Konst. der beiden Dinitroderiv. erhellt aus dem Verlauf der Oxydation mit CAROScher Säure. — *2,5-Dinitro-p-toluidin*, $CH_3(1)(NO_2)_2(2,5) \cdot C_6H_3(NH_2)(4)$. Aus dem N-Acetylderiv. Aus A. tief orangerote Nadeln, F. 189°. L. in den meisten organischen Lösungsm. Wird mit CAROScher Säure oxydiert zu Nitrosodinitrotoluol und mit HNO_3 weiterhin zu *2,4,5-Trinitrotoluol*, F. 104°. — *2-Dinitroacet-p-toluidid* $C_9H_9O_5N_3$. Entsteht bei der Nitrierung von *2-Nitroacet-p-toluidid* mit HNO_3 in H_2SO_4 -Lösung bei 0°. Aus A. farblose Nadeln F. 132,5°. Identisch mit dem Acetylierungsprod. von *2,5-Dinitro-p-toluidin*. — *2,3-Dinitro-p-toluidin*, $C_7H_7O_4N_3$. Aus dem N-Acetylderiv. Aus CH_3OH orangegelbe Nadeln, F. 124°. Löslicher und eine etwas stärkere Base als das *2,5-Ieomere*. Oxydation führt zu *2,3,4-Trinitrotoluol*, F. 112°. — *2,3-Dinitroacet-p-toluidid* $C_9H_9O_5N_3$. Aus *2-Nitroacet-p-toluidid* mit HNO_3 (D. 1,5) nicht über 20°. Farblose Nadeln aus Essigester, F. 174,5°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 844—46. Mai. [6/4.] United Coll. of St. Salvator and St. Leonard, Univ., St. Andrews.) BEHLE.

Forsyth James Wilson und Robert Burns, *Reaktionen der Thiosemicarbazone*. Teil I. *Einwirkung von Halogenverbindungen*. Es wird die Rk. von *Äthyljodid*, *Benzylchlorid* und α -halogensubstituierten Säuren auf die *Natriumverb. des Acetonthiosemicarbazons* studiert. — *Acetonthiosemicarbazone*. 30 g Thiosemicarbazid werden mit 200 ccm 90%ig. A. und 70 ccm Aceton unter Rückfluß bis zur Lösung erhitzt. Ausbeute 80%, F. 178—179°. — *Ag-Verb.*, $C_6H_5N_3SAg$. Lichtempfindlich, sehr empfindlich gegen organische Lösungsm. — *Na-Verb.*, $(CH_3)_2C : N : N : C(SNa) \cdot NH_2$. Mit der berechneten Menge $NaOC_2H_5$ in h. A. Weißes Pulver, l. in A. oder W, unl. in Bzl. oder Ä. — *Aceton-S-benzylthiosemicarbazone*, $(CH_3)_2C : N : N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. Aus Benzylchlorid in A. Farblose Nadeln aus Pae., F. 51—52°, all. in A., Ä. oder Bzl. Wird mit NaOH aufgespalten zu NH_3 , Aceton und Benzylmercaptan. Geht mit Benzolsulfonylchlorid und $NaOC_2H_5$ in A. über in das *Natriumderiv. eines Sulfonamids*, $(CH_3)_2C : N : N : C(SC_2H_5) \cdot NNa \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 = C_{17}H_{19}O_2N_3SNa$. Weißes Pulver, all. in W., l. in A., unl. in Ä. — *S-Benzylthiosemicarbazidhydrochlorid*, $NH_2 \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2 \cdot HCl$. Aus Aceton-S-benzylthiosemicarbazone mit HCl. F. 124—126° (Zers.). L. in W. und A. — *Sulfat*, $(C_6H_{11}N_3S)_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln, F. 148° (Zers.). — *Benzaldehyd-S-benzylthiosemicarbazone*, $C_6H_5 \cdot CH : N : N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. F. 190° aus A. Die Einw. von *l-Menthyl-* wie von *Äthylchloroessigester* auf die Na-Verb. des Acetonthiosemicarbazons führte zu einem ψ -Thiohydantoinderiv. der Struktur $(CH_3)_2C : N : N : C \begin{cases} NH-CO \\ | \\ S-CH_2 \end{cases} = C_6H_9ON_3S$.

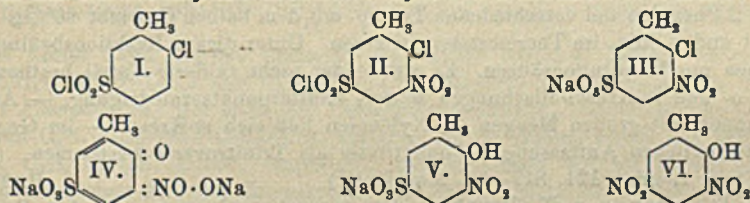
Farblose Platten aus A., F. 175—176°. Wl. in h. W., ll. in h. A. oder Chlf. und wss. NaOH. Wird durch HCl hydrolysiert zu Hydrazin, Aceton und *2,4-Diketotetrahydrothiazol*, F. 125—126°. — *Äthylchloroformiat* bildete mit der Na-Verb. des Acetonthiosemicarbazons in Bzl. unter CO_2 -Entw. eine *Verb.* $C_6H_9N_3S$, farblose Flocken aus A., F. 188—189°, ll. in h. Aceton, l. in k. W. und h. A., fast unl. in Bzl. oder Chlf., der vielleicht die Konst. $(CH_3)_2C : N : N : C(S \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ zukommt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 870—76. Mai [1/4.] Glasgow, Royal Techn. Coll.) BEHLE.

Forsyth James Wilson, Isaac Vance Hopper und Archibald Barclay Crawford, *Die Einwirkung von Aminen auf Semicarbazone*. Teil I. *Darstellung eines optisch aktiven Semicarbazids*. Es wird die Rk. von Aminen mit der NH_2 -

Gruppe in der Seitenkette auf *Acetonsemicarbazon* untersucht nach dem Schema: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{R}\cdot\text{NH}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHR} + \text{NH}_3$, wonach das Reaktionsprod. durch Hydrolyse das Semicarbazid $\text{NH}_2\cdot\text{NHCONHR}$ liefern kann. — *Aceton- δ -benzylsemicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Aus *Acetonsemicarbazon* mit Benzylamin, zusammengegeben bei 180° . Als Nebenprod. entsteht *s-Dibenzylharnstoff* (F. 169°). — Aus A. farblose Prismen, F. 113° , wl. in W., l. in h. A., sl. in Bzl. — Aufspaltung mit HCl ergab *δ -Benzylsemicarbazidhydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$, HCl. Nadeln aus A., F. $224\text{--}225^\circ$. Ll. in W., l. in A., unl. in Ä. — *δ -Benzylsemicarbazid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Aus Toluol weiße Krystalle, F. 111° . L. in W., Ä., Chlf., h. Bzl., ll. in A., unl. in PAe. — *Benzylidenderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Aus A. Prismen, F. 139° . — *d,l-Aceton- δ - α -phenyläthylsemicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Aus *d,l- α -Phenyläthylamin* (Darst. nach JAUNY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2781 aus Acetophenonoxim). Weißer Nd. aus A. bezw. Bzl. + PAe. F. 114° . Ll. in A. und Bzl., fast unl. in PAe. — *rac. δ - α -Phenyläthylsemicarbazidhydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$, HCl. Prismen, F. 165° . (Zers.). — *akt. Aceton δ - α -phenyläthylsemicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Rhombische Prismen, F. 84° , aus PAe. Sl. in A. oder Bzl., wl. in PAe. $[\alpha]_D^{12} -67.3^\circ$. Wird, wie auch die Racemverb., hellrot mit konz. H_2SO_4 , Lsg. wird schließlich orangerot. — *akt. δ - α -Phenyläthylsemicarbazidhydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$, HCl. Platten, Zers. bei 189° . Ll. in W., l. in A., unl. in Bzl. $[\alpha]_D^{12} +66.0^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 121. 866—70. Mai. [1/4] Glasgow, Royal Techn. Coll.)

BEHRLE.

William Davies, *Die einander verstärkende Wirkung des Chloratoms und der Methyl- und Sulfonylchloridgruppen auf die Substitution im Benzolkern*. Teil III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 876; C. 1921. III. 1005.) Die Nitrierung von *6-Chlor-m-toluolsulfonylchlorid* (I.) bildet allein in 90% Ausbeute die Nitro-5-verb. (II.), deren Konst. durch Überführung in III. bezw. das neutrale orangerote (IV.) und saure farblose (V.) Salz einer Nitrokresolsulfonsäure, welch letztere mit HNO_3 das *3,5-Dinitro-o-kresol* (VI.) liefert. — Der Umstand, daß das K-Salz der 6-Chlor-5-nitro-m-toluolsulfonsäure (vgl. III.) in k. W. swl. ist, das Na-Salz dagegen ll., kann zur *Bestimmung von Kalium in Ggw. von Natriumsalzen* benutzt werden.

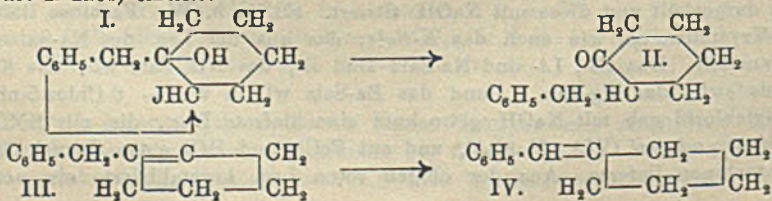


Experimentelles. *6-Chlor-m-toluolsulfonylchlorid* (I.). Aus der Diazoverb. der *o-Toluidin-5-sulfonsäure* mit Cu_2Cl_2 in HCl über die entsprechende Säure und deren Na-Salz. F. 65° (WYNNE, Journ. Chem. Soc. London 61. 1040). — *6-Chlor-5-nitro-m-toluolsulfonylchlorid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_2\text{S}$ (II.). In 90% Ausbeute bei der Nitrierung von I. Farblose Prismen, F. $49\text{--}50^\circ$. L. in h. PAe., wl. in k. PAe. Gibt mit alkoh. Alkali oder Hydrazinhydrat charakteristische Färbungen. — *Amid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}$. Aus W. Nadeln, F. $201\text{--}202^\circ$. — *Na-Salz der 6-Chlor-5-nitro-m-toluolsulfonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{NClSNa}$ (III.). Aus dem Säurechlorid wird mit A. die Säure dargestellt und diese mit NaOH titriert. Sl. in h. W. Farblose Blättchen ohne Krystallwasser wie auch das K-Salz, das aus der Lsg. des Na-Salzes mit KCl ausfällt. Das Cs-, Li- und Na-Salz sind ll., das NH_4 -Salz wl., das K- und Rb-Salz swl., das Mg-Salz ll. und das Ba-Salz wl. in W. — *6-Chlor-5-nitro-m-sulfonylchlorid* gab mit NaOH getrocknet eine tiefrote Lsg., die mit HNO_3 das *3,5-Dinitro-o-kresol* (VI.), F. $85,5^\circ$, und mit FeCl_3 und HCl einen Geruch ähnlich p-Benzochinon lieferte. Aus der obigen roten Lsg. krystallisierte ein *neutrales*

Na-Salz der 3-Nitro-o-kresol-5-sulfonsäure (IV.) in dicken, orangeroten Prismen, ll. in h., wl. in k. W. Das *neutrale Ba-Salz* ist scharlachrot, das *neutrale Bleisalz* orangefarben. — *Saures Na-Salz* (V.). Aus dem neutralen Na-Salz durch Ansäuern. Farblose, winzige Krystalle. Löslichkeit wie beim neutralen Salz. — *Saures Ba-Salz*, (C₇H₅O₆NS)₂Ba. Farblose Nadeln wie auch das *saure Silbersalz*. (Journ. Chem. Soc. London 121. 785–91. Mai. [16/2.] Oxford, DYSON PERRINS Lab.) BEHRLE.

Arthur Fred Campbell, *Die Geschwindigkeit der Sulfurierung von Phenolen*. Teil I. *Die Wirkung der Temperatur und der Methylgruppe*. Ausgehend von der Beobachtung, daß in einem Gemisch der 3 Kresole in roher Carbonsäure unter bestimmten Bedingungen *m-Kresol* vorzugsweise und rascher als die Isomeren sulfiert wird, was zur unvollkommenen Trennung benutzt werden kann, werden die Sulfierungsgeschwindigkeiten von *Phenol*, *o*-, *m*- und *p-Kresol*, *m-4-Xylenol* und *p-Xylenol* untersucht und verglichen. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeitskonstante unabhängig ist von der Reaktionszeit, Konz. und dem Betrag an verwendeter H₂SO₄ und dementsprechend nur mit der Temp. variiert. — Die Methylgruppe in *o*- oder *p*-Stellung zur OH-Gruppe setzt die Sulfierungsgeschwindigkeit bei allen Temp. von 20–80° herab, und zwar die *o*- bei 20° etwa zu 1/3 des Grades der *p*-Methylgruppe. Mit steigender Temp. verringert sich der verzögernde Einfluß des *o*-Methyls sehr rasch bis ca. 60°, und über 80° ist die Differenz der Sulfierungsgeschwindigkeiten von Phenol und *o*-Kresol eine Konstante. Im Gegensatz hierzu beschleunigt die *m*-Methylgruppe am stärksten bei niedrigen Temp., mit steigender Temp. nimmt ihr Einfluß ab, bis bei ca. 65° *m*-Kresol und Phenol gleich schnell sulfiert werden, und über 65° hat auch die *m*-Methylgruppe verzögernde Wrkg. Bei ca. 70° werden *o*- und *m*-Kresol ungefähr gleich schnell sulfiert, darüber hinaus die *o*-Verb. schneller. Der verzögernde Einfluß der *p*-Methylgruppe zeigt bei ca. 60° ein Minimum. Bei ca. 100° werden *m*- und *p*-Kresol gleich schnell angegriffen; bei 20° ist die Reihenfolge der Sulfurierung *m*-Kresol, Phenol, *o*- und *p*-Kresol. Die Wrkg. der Methylene in den beiden Xylenolen ergeben denselben Einfluß bzgl. ihrer Stellung zu der Hydroxylgruppe wie bei den Kresolen. — Bei diesen Verss. wurden Mischungen von je 2 Phenolen bei verschiedenen Temp. mit dem halben Gewicht 96%ig. H₂SO₄ versetzt und 5 Stdn. im Thermostaten belassen. Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen nur Monosulfonsäuren. Es wurde der nicht sulfierte Anteil bestimmt, bei Phenol-*o*- und *m*-Kresol-Mischungen mittels Gefrierpunktniedrigung. — Auch in Mischungen mit großen Mengen an Xylenolen ließ sich *m*-Kresol — im Gegensatz zur gewöhnlichen Auffassung — quantitativ als Trinitroverb. bestimmen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 847–57. Mai. [5/1.] BEHRLE.

M. Tiffeneau und M. Porcher, *Semipinacolinumlagerung in der Reihe des Benzylcyclohexens; Wanderung des Radikales Benzyl*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 809; C. 1921. III. 1464.) Im Anschluß an frühere Unterss. studiert Vf. die Radikalwanderung in der Kombination hydroaromatischer Rest u. Benzyl. Beide sind an sich zur Wanderung befähigt. Es zeigt sich, daß bei der Einw. von AgNO₃ auf das Jodhydrin des *Benzylcyclohexen-1* (I.) die Benzylgruppe in folgendem Sinne wandert, aber keine Sprengung des Ringes unter Übergang des Cyclohexanin den Cyclopentanring (vgl. TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 771; C. 1915. I. 1201) eintritt:



Das entstandene *1-Benzylcyclohexanon-2* (II.) wurde mit dem Benzylierungsprod. des Cyclohexanons identifiziert. — Vf. untersuchte, ob sich das *Benzylcyclohexen* (III.) in sein Isomeres (IV.) umwandeln läßt. Es wurde jedoch durch Kochen mit Natriumäthylat oder Ätznatron keine Umlagerung erzielt. — Der Vers., die Benzylwanderung auch bei höheren Homologen zu studieren, scheiterte. Die Einw. von AgNO_3 auf das 1,4-Methylbenzylhexen-3,4 führte zu einer Ausweichrk., bei der kein Keton aufgefunden, sondern nur geringe Mengen von 1,4-Methylbenzylcyclohexandiol-3,4 nachgewiesen werden konnten.

Experimentelles. *1-Benzylcyclohexen-1,2* wurde durch Dest. im Vakuum von Benzylcyclohexanol über mit H_2SO_4 getränkten Bimsstein dargestellt. — *Jodhydrin*, aus dem KW-stoff mit HgO und J in feuchtem Ä. Ölige, schwach gelbe Fl., die sich in kurzem zers. — *1-Benzylcyclohexanon-2*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$, a) durch Umlagerung aus dem Jodhydrin mit AgNO_3 in Ä., b) aus Cyclohexanon, NaNH_2 und Benzylchlorid in benzolischer Lsg. Kp.₂₀ 160—165°. D.^o 1,0508. — *Semicarbazon*, F. 166—167°. — *1,4-Methylbenzylcyclohexen-3,4*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$, durch Dehydratation des 1,4-Methylbenzylcyclohexanol-4. Farbloses Öl. Kp.₃₅ 160—165°. — *Jodhydrin*, aus dem vorigen mit HgO u. J in feuchtem Ä. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 324—34. April. [15/2.] Hôpital BOUCAUT.) SIELISCH.

M. Porcher, *Über das Jodhydrin des Allylbenzols und seine Umlagerungen*. (Vgl. TIFFENEAU u. PORCHER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 324; vorst. Ref.) Es erhebt sich die Frage, ob sich die Radikalwanderung ebenso vollzieht, wenn man dem Benzyl statt des Ringes ein H-Atom gegenüberstellt. Ein Jodhydrin, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{J}$, also das des *Allylbenzols*, könnte theoretisch auf zweierlei Weise Umlagerung erleiden, und dabei unter Wanderung des Benzyls: $\text{HCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Phenylpropionaldehyd) oder unter Wanderung des H-Atoms: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ (Phenylaceton) liefern. — Dieses Jodhydrin ist das einzige Reaktionsprod. des Allylbenzols und der unterjodigen Säure. Mit AgNO_3 wurde *Phenylaceton* erhalten, wodurch die Wanderung des H-Atoms erwiesen ist. Daneben konnte noch das *Allylbenzoloxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, erhalten werden. Unter der Einw. von HJ auf dieses Oxyd wurden nunmehr die beiden isomeren Jodhydrine erhalten: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{J}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, denn mit AgNO_3 entsteht sowohl *Phenylaceton*, wie auch der *Phenylpropionaldehyd*, dessen B. nur aus dem Isomeren $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ zu erklären ist. — Weiter wurde das *Bromallylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$, dargestellt, und die Einw. des Mg hierauf studiert. Für den ähnlichen Fall des Bromstyrols, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CHBr}$, hatte TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 1346; C. 1903. I. 328) nachgewiesen, daß mit Mg fünf verschiedene Rkk. eintreten: 1. B. der Mg-Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{MgBr}$; 2. Austritt von MgBr_2 und Verdoppelung des Moleküls; 3. B. von Phenylacetylen; 4. Hydrierung desselben; 5. Einw. des Phenylacetylens auf Mg unter B. der Magnesiumverb. des Acetylens. — Im Falle des Bromallylbenzols wurden die Rkk. 1, 3, 4 u. 5 in analoger Weise erhalten und dabei das *Phenylpropin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$, gewonnen, das auch kürzlich von LESPIEAU u. GARREAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 111; C. 1920. III. 509) auf anderem Wege dargestellt wurde. — Schließlich wurde aus dem *Benzylglykol*, das aus dem Jodhydrin des Allylbenzols mit wss. Pottaschelsg. erhalten wurde, durch Dehydratation mit H_2SO_4 der *Phenylpropionaldehyd* dargestellt nach dem Schema:



Experimenteller Teil. *Jodhydrin des Allylbenzols*. Aus Allylbenzol mit HgO und J in feuchtem Ä. Die äth. Lsg. wird mit KJ-Lsg., der etwas Dianilfit

zugesetzt ist, dann mit W. gewaschen u. so verwandt. — Einw. von AgNO_3 . Die äth. Lsg. wird mit AgNO_3 -Lsg. (1 : 1) 2 Stdn. geschüttelt, dekantiert, mit W. gewaschen und der Ä. bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit Pottasche alkal. gemacht und mit Wasserdampf behandelt. Im Destillat wurde mit Semicarbazid das *Semicarbazon des Phenylacetons*, F. 197—198°, nachgewiesen. — Die Mutterlaugen hiervon werden mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat, ein farbloses Öl, Kp.₁₈ 97—98°, reagiert nicht mehr mit Semicarbazid. Unter gewöhnlichem Druck dest., geht es zum Teil in *Phenylpropionaldehyd*, Kp.₁₇ 106—107°, über. — *Semicarbazon*, F. 126—127°. — Der Rückstand der Wasserdampfdest. wird mit K_2CO_3 gesätt. u. ausgeäthert. Er enthielt *Benzylglykol*, Kp.₁₃ 150—160°. Wird dieser 3 Stdn. mit H_2SO_4 (1 : 5) erhitzt, entsteht *Phenylpropionaldehyd*. — Das Benzylglykol kann auch direkt aus dem Jodhydrin mit KOH erhalten werden. Wird es mit H_2SO_4 (1 : 4) erhitzt, so geht es in *Phenylpropionaldehyd* über. — *Allylbenzoxylid*, aus dem entsprechenden Chlorhydrin mit KOH. Mit konz. HJ geschüttelt, bildet es ein Gemenge der isomeren Jodhydrine $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, das nach der Behandlung mit AgNO_3 u. folgend mit Semicarbazid, durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone getrennt wird. — *Semicarbazon des Phenylacetons*, F. 197°. — *Semicarbazon des Phenylpropionaldehyds*, F. 126°. Bei der Behandlung mit AgNO_3 wurde als Nebenprod. ein Salpetersäureester des Glykols gewonnen, der sich bei der Vakuumdest. zers. u. neben HNO_2 u. HNO , auch *Formaldehyd* liefert, wahrscheinlich im Sinne:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2.$$

Wird das Dibromid des Allylbenzols mit alkoh. Kaliumacetatlg. gekocht, so entsteht eine Fl., Kp. 240—245°, D.^o 1,1018, wahrscheinlich das *Vinylacetat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; mit H_2SO_4 (1 : 5) entsteht daraus *Phenylpropionaldehyd*. — *Bromallylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CHBr}$. Wird das Dibromid langsam mit alkoh. KOH (1 : 5) versetzt, tritt sofort Fällung von KBr ein. Aus der mit CO_2 gesätt. Lsg. wurde bei der Dest. das *Bromallylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Kp. 217—221°, D.^o 1,351, gewonnen, daneben ein höher sd. Prod., Kp. 228—229°, D.^o 1,163, wahrscheinlich das entsprechende Vinyloxyd. — *Einwirkung von Mg auf das Bromallylbenzol*. Zu 60 ccm trockenem Ä. werden 30 g Bromallylbenzol u. 4 g Mg gegeben. Nach Verschwinden des Mg wird mit CO_2 gesätt., mit Eis zers., mit H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Zur Entfernung der sauren Bestandteile wird die äth. Lsg. 3-mal mit Sodalsg. gewaschen und wie üblich zur Dest. gebracht, u. zwar erst im Vakuum, dann unter gewöhnlichem Druck. Man erhält 2 Fraktionen. Die eine, Kp. 155 bis 165°, enthält *Allylbenzol*, die andere *Benzylacetylen*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}\equiv\text{CH}$, Kp. 175 bis 180°. Letzteres gibt mit dem Acetylenreagens von BEHAL (alkoh. AgNO_3 -Lsg.) einen weißen Nd. — Aus der Sodalsg., die die sauren Bestandteile enthält, wurde *Phenylcrotonsäure* isoliert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 334—40. April. [15/2.] Hôpital BOUGICAUT.)

SIELISCH.

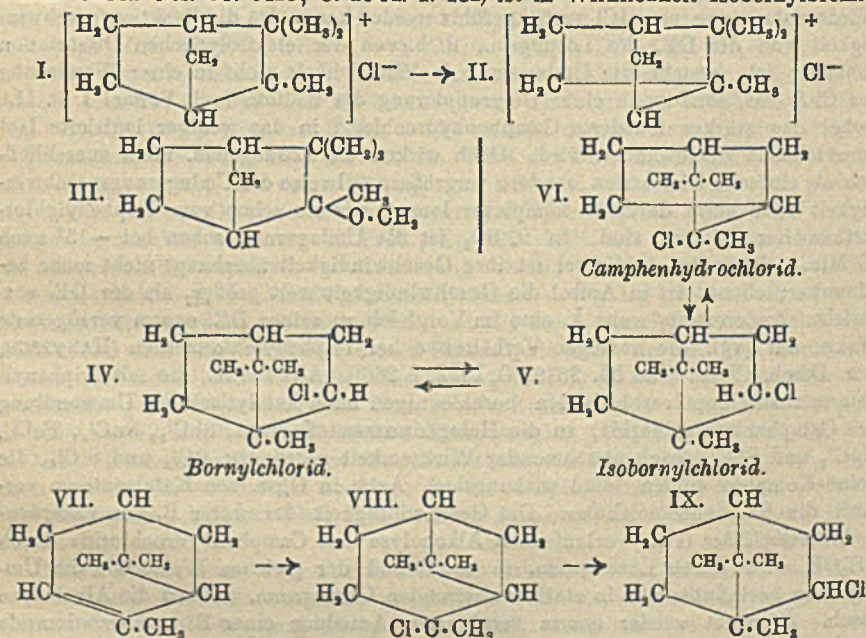
Akira Shimomura und Julius Berend Cohen, *Vorläufige Mitteilung über den Austausch der Alkoholradikale in Estern*. Vff. untersuchen die Einw. von *l-Menthol* und *l-Borneol* auf verschiedene Ester, wobei in vielen Fällen — mit oder ohne Zufügen von Natrium — Austausch der Alkoholradikale stattfand. So macht Menthol *Äthylalkohol* aus $\text{Na} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ frei. *Acetessigester* tauscht mit oder ohne Na leicht aus mit Menthol und Borneol, während *Methylacetessigsäureäthylester* schwieriger und *Methyläthylacetessigsäureäthylester* gar nicht reagiert. Einw. auf *Oxalester* tritt nur ein bei Ggw. von Na, unter keiner Bedingung aber mit *Malon-* oder *Bernsteinsäureäthylester* bezw. *Phenylbromessigsäuremethylester*, während Menthol mit *Phenyllessig-* und *Phenylchloroessigsäuremethylester* (+ Na) die Rk. eingeht. Ebenso reagiert *Benzoesäureäthylester* und in sehr geringem Grade *m-Toluylsäuremethylester* (+ Na), während kein Wechsel sich im Falle der *o-* und *p-Toluylsäure-*

méthylester ergibt. — Zur Ausführung der Rk. wurden einige Zentigramme Na in der auf ca. 10 g Ester berechneten Menge Menthol gel., der Ester zugefügt und einige Stdn. auf ca. 150° oder auf 80—90° unter vermindertem Druck erhitzt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 883—87. Mai. [21/3.] Leeds, Univ.) BEHRLE.

Hans Meerwein und Konrad van Emster, *Über die Gleichgewichtsisomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat*. (Mitbearbeitet von Jacob Joussen.) Die früher ausgesprochene Vermutung (vgl. MEERWEIN und VAN EMSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1815; C. 1920. III. 884), daß Camphenhydrochlorid und Isobornylchlorid im Verhältnis der Gleichgewichtsisomerie zueinander stehen, konnte durch kinetische Messungen bestätigt werden, nachdem eine exakte Best. des Grades der Dissoziation von Camphenhydrochlorid in Camphen u. HCl durch die Beobachtung ermöglicht war, daß die Zers. des Camphenhydrochlorids durch NaOC₂H₅-Lsg. in Ggw. von viel Ä. so langsam verläuft, daß man die freie Säure unter Verwendung von Jodeosin genau bestimmen kann. Die Umlagerung des Camphenhydrochlorids in Isobornylchlorid in Lsg. bei 20 bzw. 40° erfolgt teilweise mit ganz erheblicher, von der DE. des Lösungsm. abhängiger Geschwindigkeit: während in Nitromethan bei 20° in 1½ Stdn. 50% umgewandelt sind, ändert sich die Zus. in äth. Lsg. selbst nach Wochen nicht. Aus der Konstanz der k-Werte für eine monomolekulare Rk. folgt, daß die Umlagerung eine wahre intramolekulare Atomverschiebung darstellt und nicht auf Abspaltung und Wiederanlagerung von HCl zurückgeführt werden kann. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der DE. des Lösungsm., d. h. von der elektrolytischen Dissoziation abhängig ist, besteht die Umlagerung in Wirklichkeit nicht in einer Wanderung des Cl-Atoms, sondern in einer Umgruppierung des Kations (vgl. Formel I. u. II.), wobei das stärker ionisierte Camphenhydrochlorid in das weniger ionisierte Isobornylchlorid umgewandelt wird. Doch wirken die Lösungsm. nicht ausschließlich als einfache Dielektrica, sondern vergrößern teilweise die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr stark durch B. komplexer Ionen, wie sie schon vom Triphenylchloromethan her bekannt sind. In fl. SO₂ ist die Umlagerung schon bei -15° nach 10 Min. vollständig, in Kresol ist ihre Geschwindigkeit überhaupt nicht mehr bestimmbar; ebenso ist in Anisol die Geschwindigkeit weit größer, als der DE. entspricht. Andererseits weist Ä. eine im Vergleich zu seiner DE. enorm verzögernde Wrkg. auf [vgl. die analogen Verhältnisse bei Triphenylchloromethan (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2578; C. 1922. I. 286)]. Alle Verbb., die mit Triphenylchloromethan Doppelverbb. bilden, beschleunigen auch katalytisch die Umwandlung des Camphenhydrochlorids, so die Halogenwasserstoffsäuren, SbCl₅, SnCl₄, FeCl₃, HgCl₂ und SbCl₃ (nach abnehmender Wirksamkeit geordnet); PCl₅ und SiCl₄, die keine Komplexe bilden, sind wirkungslos. Auch in Ggw. von Katalysatoren verläuft die Rk. monomolekular. Die Geschwindigkeit der unter B. von *Camphenhydratmethyläther* (III.) verlaufenden Alkoholyse des Camphenhydrochlorids durch CH₃OH wird durch Lösungsmm. in annähernd der gleichen Weise wie die Umlagerung beeinflusst; nur in stark ionisierenden Lösungsmm. verläuft die Alkoholyse rasch. Ä. wirkt wieder enorm verzögernd; Annahme einer B. von Oxoniumsalz konnte durch Verss. an Pyridin nicht gestützt werden. Die vergleichsweise untersuchte Alkoholyse des *Triphenylchloromethans* durch Amylalkohol zeigt in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsm. weitgehende Analogie zum Verh. des Camphenhydrochlorids.

Die Lage des Gleichgewichts zwischen Camphenhydrochlorid und Isobornylchlorid wird durch Lösungsmm. nur wenig beeinflusst, wie entsprechend ihrer geringen chemischen Verschiedenheit nach den Unterss. von DIMROTH (LIEBIGS Ann. 377. 131; C. 1911. I. 154) zu erwarten war. Es liegt bei niederen Temp. weitgehend auf der Seite des Isobornylchlorids u. verschiebt sich mit steigender Temp.

zugunsten des Camphenhydrochlorids. Die messend nicht zu verfolgende Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphenhydrochlorid unterliegt denselben katalytischen Einflüssen wie der umgekehrte Vorgang, wie sich aus dem Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids durch W., Phenol-W. und alkoh. KOH ergibt. Die Geschwindigkeit der wechselseitigen Umlagerung von Isobornylchlorid in Bornylchlorid ist entsprechend einer kleineren Dissoziation wesentlich geringer und kann nur durch Temp.-Erhöhung, Solvat- oder Komplexbildung gesteigert werden. Bei Abwesenheit von Katalysatoren und in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln ist die Umlagerungsgeschwindigkeit noch bei 130° sehr gering, dagegen in Kresol, fl. SO₂ und in Chlorbenzol in Ggw. von SnCl₄ schon bei 70° erheblich. Das Gleichgewicht liegt bei 100° noch fast vollkommen auf der Seite des Bornylchlorids. Ob nach 32-tägigem Erhitzen von Bornylchlorid in Chlorbenzol auf 130° das Gleichgewicht mit 3% Isobornylchlorid bereits erreicht war, ist nicht ganz sicher. Das Gleichgewicht zwischen den 3 Chloriden (vgl. Formel IV.—VI.) liegt also bei gewöhnlicher Temp. weitgehend auf der Seite des Bornylchlorids. Bornylchlorid ist das stabilste, Camphenhydrochlorid das labilste Isomere. Bei *Bornyl-* u. *Isobornylbromid* erfolgt die Umlagerung schon bei wesentlich niedrigeren Temp.; auch geht *Camphenhydrobromid* noch weit leichter als das Hydrochlorid in das isomere *Isobornylbromid* über. SEMMLERS Camphenhydrobromid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3428; C. 1901. I. 182) ist in Wirklichkeit Isobornylbromid.



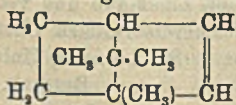
Die Umlagerung des Camphenhydrochlorids in Isobornylchlorid besitzt ein völliges Analogon in dem Übergang des Pinen in Bornylchlorid über das *tertiäre Pinenhydrochlorid* (vgl. Formel VII.—IX.). Bei den ohne Kenntnis der Arbeit von ASCHAN (Ofversicht Finska Vetenskaps Soc. Förhandl. 57. Abt. A. Nr. 1; C. 1921. III. 629) unternommenen Verss. wurden teilweise abweichende Ergebnisse erhalten. Durch Einleiten von HCl-Gas in mit PAe. verd. *Pinen* bei -60° entsteht kristallisiertes, wenn auch von Bornylchlorid noch nicht völlig freies Pinenhydrochlorid, das sich schon bei -10° mit großer Leichtigkeit unter Wärmeentw. in Bornylchlorid umlagert und durch W. und A. momentan zers. wird. Durch Zusatz von

Ä. wird es so stabilisiert, daß man die freie HCl in Ggw. von Pinenhydrochlorid bestimmen kann. Es ergab sich, daß Ä. die Vereinigung von Pinen mit HCl verhindert und auf fertig gebildetes Pinenhydrochlorid dissoziierend wirkt [entgegen ASCHAN (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 5. Nr. 8; C. 1919. I. 935)]. Da ASCHAN in Ggw. von Ä. gearbeitet hat, erscheint daher die Rückbildung von Pinen durch Anilin nicht sicher begründet. In äth. Lsg. ist die Neigung des Pinenhydrochlorids zur Umlagerung sehr gering, so daß es tagelang fast unverändert aufbewahrt werden kann.

Experimentelles. Da Isobornylchlorid durch wss. A. in saurer Lsg. rasch zers. wird und W. die Zers. des Isobornylchlorids durch Alkoholate stark beschleunigt, wurde das zu analysierende Gemisch mit 20 ccm $\frac{1}{5}$ -n. absol.-alkoh. NaOC_2H_5 -Lsg. und 20 ccm wasserfreiem CH_3OH versetzt u. nach 1 Stde bei 20° das unverbrauchte Äthylat mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. HCl in Ggw. von Phenolphthalein zurücktitriert. Die frühere Methode lieferte um ca. 2% zu hohe Werte. Die Verzögerung der Alkoholyse des Camphenhydrochlorids durch Lösungsm. wird durch Zugabe von 4 Vol. CH_3OH kompensiert. — Darst. von *Camphenhydrochlorid*. Das Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg. des Camphens erfolgt in einem nur mit Glasschiffen versehenen App., um katalytisch wirkende Verunreinigungen sorgfältig fernzuhalten; man saugt auf einer Porzellansiebplatte ohne Verwendung von Filtrierpapier ab. Ist über KOH fast unverändert haltbar. Enthält bei dieser Art der Darst. 9–10% Isobornylchlorid. Die reinsten Präparate (93,3%) wurden aus Pae. erhalten, in dem die HCl-Anlagerung sehr langsam verläuft. — Darst. von *Isobornylchlorid*. Beim Sättigen einer konz. alkoh. oder äth. Camphenlsg. mit HCl-Gas und Umkristallisieren aus methylalkoh. HCl entsteht meist etwas Bornylchlorid und eventuell Camphenhydrochlorid. Besser sättigt man 300 g Camphen in 150 g Äthylbromid mit HCl-Gas bei 10 – 20° , erwärmt 6 Tage ununterbrochen unter Rückfluß auf 55° , entfernt Äthylbromid durch einen Luftstrom und trocknet über KOH im Vakuum. Man kristallisiert unter Vermeidung längerer Erhitzens aus Amylalkohol um und verreibt mit CH_3OH . Ausbeute 138 g vom F. $161,5^\circ$; Gehalt an Isobornylchlorid 99,6%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2500–28. 16/9. [30/6.] Bonn, Chem. Inst. der Univ.)

RICHTER.

Hans Meerwein und Jacob Joussem, *Zur Darstellung des Bornylens*. (Vgl. MEERWEIN und VAN EMSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2500; vorst. Ref.) Nach den bisherigen Methoden erhielt man durch Abspaltung von HCl aus *Bornylchlorid*



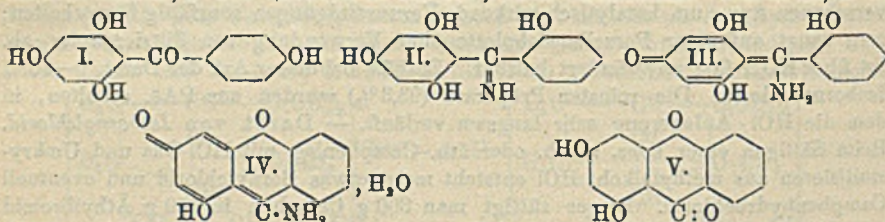
nicht Bornylen (vgl. nebenst. Formel), sondern Camphen [die von KONDAKOW (DRP. 215336; C. 1909. II. 1907) behauptete Abhängigkeit der Bornylenbildung von der Drehung des Bornylchlorids wurde von den Vffa. nicht

beobachtet], da bei der erforderlichen Temp. von 230° bereits Umlagerung des Bornylchlorids eintritt. Die Unters. der Umlagerungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids mit Alkalialkoholaten ergab nun, daß sie mit steigender Alkalikonz., Abnahme des Wassergehaltes und mit wachsendem Mol.-Gew. des Alkohols abnimmt. Danach wird anscheinend die Umlagerung des Isobornylchlorids in Camphenhydrochlorid durch OH-Ionen in allerdings nicht durchsichtiger Weise begünstigt. Dieselben Verhältnisse trifft man beim Bornylchlorid an, so daß der Bornylengehalt des KW-stoffs unter den genannten Bedingungen wächst. Mit 10%ig. Kaliumamylat bei 230° wurde fast reines Bornylen vom E. 103 – 107° erhalten. Den gleichen Erfolg erzielt man beim Kochen von *Bornylbromid* mit Amylatslg. Noch leichter spaltet Bornyljodid nach WAGNER u. BRYKNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2122; C. 1900. II. 477) HJ ab; auch die Angabe dieser Autoren, daß mit Kaliumphenolat ausschließlich Camphen entsteht, wird jetzt verständlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2529–33. 16/9. [30/6.] Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

Hidejiro Nishikawa und Robert Robinson, *Die Oxybenzoylphloroglucine*. Im Anschluß an Unterss. über Aromadendrin, für welches Konst. I. als wahrscheinlich erachtet wird, stellten Vff. 2,4,6,4'-Tetraoxybenzophenon (I) wie auch die entsprechende 3'-Verb. her, kamen aber beim Nacharbeiten der Verss. von KARRER (Helv. chim. Acta 4. 992; C. 1922. I. 860) zu abweichenden Ergebnissen, indem sie das von KARRER isolierte 2,4,6,2'-Tetraoxybenzophenon, $C_{12}H_{10}O_6$, nicht erhalten konnten, statt dessen aber stets eine Verb. $C_{12}H_{11}O_4N$ von der Konst. II. bezw. III., vielleicht auch IV. isolierten, die durch Hydrolyse in 1,3-Dioxyanthron (V.) überging.

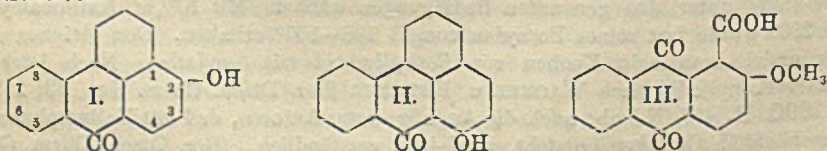
2,4,6,2'-Tetraoxydiphenylketimin, $C_{13}H_{11}O_4N$ (II., III. oder IV.), Darst. nach KARRER (l. c.). Goldgelbe Nadeln aus A. (0,05 g aus 500 ccm). Fast unl. in sd. W. und den meisten organischen Lösungsm. Wird orange bei ca. 220°, dunkelt über dieser Temp., schwärzt sich über 300° ohne zu schm. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln aus wss.-alkoh. HCl. Gibt in sd. W. oder mit Na-Acetat das Ketimin. Das Ketimin läßt sich in saurer Lsg. nicht zum Keton hydrolysieren, l. in konz. HNO_3 rot, in H_2SO_4 fast farblos. — 1,3-Dioxyanthron, $C_{15}H_8O_4, H_2O$ (V.). Aus dem Ketimin mit sd., sehr verd. wss. NaOH, bis die NH_2 -Entw. aufhört. Aus wss. A. farblose Nadeln, F. 259° (Erweichen bei 256°) unter Sublimieren. Wl. in Ä., ll. in



A., gelb l. in konz. H_2SO_4 mit schwach blaugrüner Fluorescenz (vgl. KOSTANECKI und NESSLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3980, die F. 247° geben). — 2,4,6,3'-Tetraoxybenzophenon, $C_{12}H_{10}O_6$. Aus m-Oxybenzonnitril und Phloroglucin in Ä. mit $HCl + ZnCl_2$. Schwachgelbe, dünne Blättchen aus W. Nach raschem Erhitzen Zers. bei 246° nach vorhergehender Dunkelfärbung. Wl. in Ä., ll. in A. und h. W. Die alkoh. Lsg. färbt sich purpurn mit $FeCl_3$. — 2,4,6,4'-Tetraoxybenzophenon, $C_{12}H_{10}O_6, 2H_2O$ (I.). Aus p-Oxybenzonnitril u. Phloroglucin über das Ketiminsulfat. Gelbes Pulver aus h. W. F. 210° zu einer tief roten Fl. Krystallisiert in schwach braunen Prismen, oft auch in wolligen Nadeln. Bei Red. mit Zinkstaub und verd. H_2SO_4 wird die Lsg. orange u. dann farblos wie beim 3'-Isomeren. (Journ. Chem. Soc. London 121. 839—43. Mai. [23/3.] Coll. of St. Salvator u. St. Leonard, Univ., St. Andrews.)

BEHRLE.

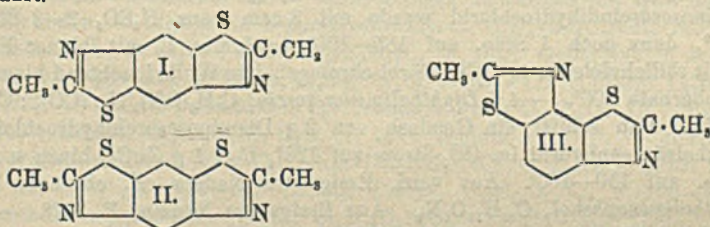
Arthur George Perkin und George Douglas Spencer, *Einige Reaktionen des Benzanthrons*. Erhitzt man Benzanthron mit starkem Alkali bei Ggw. von etwas $KClO_3$ auf 230—240°, so geht es in 2-Oxybenzanthron (I.) über. — Vff. stellten zum Vergleich α -Oxybenzanthron aus 1-Oxyanthrachinon dar; ihm kommt wahrscheinlich Formel II. zu. — Bei der Oxydation von β -Methoxybenzanthron mit CrO_3 in Eg.-Lsg. entsteht β -Methoxyanthrachinoncarbonsäure (III). — Vff. geben eine verbesserte Darstellungsmethode für 2-Oxybenzanthron an u. beschreiben 2-Amino-benzanthron.



α -Oxybenzanthron, $C_{17}H_{10}O_3$ (II.). Aus 1-Oxyanthrachinon durch Erhitzen mit

Glycerin und H_2SO_4 bei Ggw. von Anilinsulfat. Aus Pyridin und dann aus Eg umkrystallisiert, seidige, gelbe Nadeln, F. 178–179°. — L. in H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz. Etwas l. in h., alkal. Lsgg.; gibt mit alkoh. KOH ein gelbes K-Salz. Aus der Lsg. in Eg. scheidet sich nach Zusatz von H_2SO_4 beim Abkühlen ein Oxoniumsulfat in roten Nadeln ab. Ließ sich nicht methylieren. — *Äthoxybenzanthron*, $C_{19}H_{14}O_2$. B. durch Behandlung mit C_2H_5J und KOH in alkoh. Lsg. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 125–126°. — *Oxoniumferrichlorid*, $C_{18}H_{14}O_2 \cdot HFeCl_4$. Tiefrote Nadeln. — *Stannichlorid*, $(C_{19}H_{14}O_2)_2 \cdot SnCl_4$. Hellrote Nadeln. — *β -Methoxyanthrachinoncarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_5$ (III). Farblose Nadeln, F. 276–277°. — *2-Oxybenzanthron* (I). 50 g Benzanthron, 50 g 94%ig. Anthrachinon, 300 g Alkali, 35 g $KClO_3$ und 75 ccm W. werden im Autoklaven $1\frac{1}{2}$ Stde. auf 250° (Temp. des Ölbad)es, dann 3 Stdn. auf 250–265° erhitzt. — *2-Aminobenzanthron*, $C_{17}H_{11}ON$. Durch Erhitzen auf 220–230° von 2-Oxybenzanthron (25 Teile) mit NH_4OH (D. 0,880; 500 Teile) unter Druck. Aus A. hellrote Nadeln, F. 223–224°. Die alkoh. Lsg. fluoresciert. — *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Aus Essigsäureanhydrid gelbe Nadeln, F. 264–265°. — *Benzoylderiv.*, $C_{24}H_{19}O_2N$. Durch Erhitzen (1 Stde.) mit 5 Teilen Benzoessäureanhydrid auf 180°. — Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 238–239°. — *2-Aminoanthrachinon-1-carbonsäure*, $C_{15}H_9O_4N$. B. durch Oxydation des Acetylderiv. mit CrO_3 in Eg. Lachsfarbene Nadeln, F. 250–252°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 474–82. März. [8/2.] Leeds, Univ.) SONN.

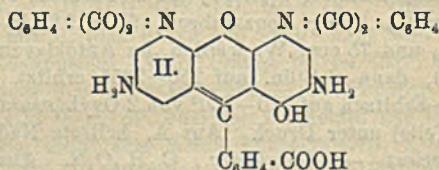
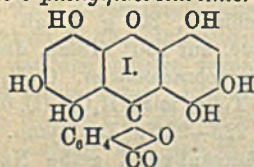
Stephen Rathbone Holden Edge, *Benzbisthiazole*. Von dem von GREEN und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 83. 1204; C. 1903. II. 1328) synthetisierten *2,6-Dimethyl- β -benzbisthiazol* (I.) wurde das Dimethyljodid dargestellt, und m-Phenylendiamin über die Thioacetylverb. in *2,6-Dimethylbenzbisthiazol* (II), dem vielleicht auch die Formel eines *2,7-Dimethylbenzisobisthiazols* (III.) zukommen kann, übergeführt.



Experimentelles. Diacetyl-m-phenylendiamin geht mit P_2S_5 über in eine eutektische Mischung von 2 Mol. Mono- und 7 Mol. Dithioacetyl-m-phenylendiamin von scharfem F. 181,5°. Viermaliges Umkrystallisieren ergab reines *Dithioacetyl-m-phenylendiamin*, gelbe Krystalle, F. 194°. Aus der Mutterlauge kam *Monothioacetyl-m-phenylendiamin*, $CH_3 \cdot CO \cdot NHC_6H_4N : C(CH_3)_2 \cdot SH$. F. 220°. — *2,6-Dimethylbenzbisthiazol* (II) oder *2,7-Dimethylbenzisobisthiazol*, $C_{10}H_8N_2S_2$ (III). Aus der Dithioacetylverb. mit K_2FeCy_6 . Schwachgelbe Krystalle aus h. P.Ae., F. 106°, Kp.₁₅ 240°, Kp. 342–344°. — *Hydrochlorid*, $C_{10}H_8N_2S_2 \cdot HCl$. F. 215°. — *Methyljodid*, $C_{10}H_8N_2S_2 \cdot CH_3J$. Dunkelt beim Erhitzen, F. 236° (Zers.). Ein Dimethyljodid war nicht zu erhalten. — *2,6-Dimethyl- β -benzbisthiazoldimethyljodid*, $C_{10}H_8N_2S_2 \cdot 2CH_3J$ (vgl. I.). Gelbes Pulver, dunkelt beim Erhitzen, F. 238° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 121. 772–75. Mai [19/1.] London, Univ., King's College.) BEHRLE.

Dhirendra Nath Mukerji, *Farbstoffe aus 1,2,4,5-Tetraoxybenzol und verwandten Substanzen*. Zur Darst. von *1,2,4,5-Tetraoxybenzol* wurde die Vorschrift von TYPKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 555) verbessert. Die Ausbeute an *Dinitrodiaacetylresorcin* stieg auf 40–45%, als die Nitrierung bei 10–15° mit einer Säure von D. 1,48 vorgenommen wurde. Die Red. von Dioxychinon führte Vf. mit SO_2 aus. — Vf. stellte

Tetraoxybenzolphthalein (Hexaoxyfluoron) und dessen Acetylderiv. in reiner Form dar. — Die Kondensation mit CH_3O ergab das erwartete *Methylenbistetraoxybenzol*, aber in schlechter Ausbeute. — Aus 4,6-Diaminoresorcindihydrochlorid und Phthalsäureanhydrid entstand durch Kondensation bei Ggw. von ZnCl_2 eine farblose Substanz, wahrscheinlich ein *Diphthalylderiv.* des *Diaminoresorcins*. — Vf. stellte außerdem folgende neuen Farbstoffe dar: 4',4''-Tetramethyldiamino-2,5-dioxyfuchson, 4',4''-Tetramethyldiamino-2,6-dioxyfuchson, 4'-Dimethylamino-2,3,7-trioxy-9-phenylfluoron, 4'-Dimethylamino-1,3,8-trioxy-9-phenylfluoron, 2,4,5,7-Tetramino-4'-dimethylamino-9-phenylfluorontrichlorid.



Experimentelles. 1,2,4,5,7,8-Hexaacetoxyluoron, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_{15}$ (vgl. I). Man erhitzt 1 g Tetraoxybenzol u. 0,8 g Phthalsäureanhydrid auf 100° , fügt 0,5 g ZnCl_2 hinzu u. hält die Schmelze 2–3 Stdn. auf 150 – 160° . Der Farbstoff ist sil. in A. und Aceton, wl. in k. W., unl. in Bzl. und Ä. — Er wurde acetyliert durch Erhitzen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid auf 150 – 160° (1 Stde.). Aus verd. A. Nadeln, F. oberhalb 300° . — L. in A. und Aceton, unl. in Ä. — *Methylenbis-2,3,5,6-tetraoxybenzol*, $\text{C}_8\text{H}_6(\text{OH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_4 = \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8$. 0,4 g Tetraoxybenzol in 20 ccm verd. HCl (1 : 10). 4 ccm 4%ig. CH_2O -Lsg. wurden 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt. Aus Aceton Nadeln, F. oberhalb 300° . Wl. in A. und Aceton, unl. in Bzl. und Ä. — *Diphthalylderiv. des 2,4,5,7-Tetramino-1,8-dioxyfluorons*, $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$ (II.?). Ein Gemisch von 1,5 g Phthalsäureanhydrid und 1 g 4,6-Diaminoresorcindihydrochlorid wurde mit 3 ccm konz. H_2SO_4 2–3 Stdn. auf 150 – 160° , dann noch 1 Stde. auf 180 – 190° erwärmt. L. mit blauer Farbe in Alkali, mit rötlichvioletter in HCl . Färbt chromgebeizte Wolle leuchtend blauschwarz an. F. oberhalb 300° . — 4,6-Diphthaliminoresorcin, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{OH})_2\text{N} : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_4)_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$. Man erhitzt ein Gemisch von 2 g Diaminoresorcindihydrochlorid und 1,5 g Phthalsäureanhydrid im CO_2 -Strom auf 120° , fügt 1 g ZnCl_2 hinzu u. steigert die Temp. auf 150 – 160° . Aus verd. Essigsäure Nadeln, F. oberhalb 300° . — 2,4-Diphthaliminophenol, $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$. Aus Essigsäure Nadeln, F. 247° . — 4'-Dimethylamino-2,3,7-trioxy-9-phenylfluoron, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$. Eine Lsg. von 1 g Dimethylaminobenzaldehyd und 2 g Oxyhydrochinon in 12 ccm 50%ig. A. wurde nach Zusatz von 1,5 ccm konz. H_2SO_4 3 Tage bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt, dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Sulfat ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$) $_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ schied sich beim Abkühlen in orangefarbenen, glänzenden Tafeln ab; es sintert bei 250° , schm. nicht bei 300° . — Der freie Farbstoff ist wl. in den gewöhnlichen Lösungsm., ll. in Alkali mit rötlichvioletter Farbe. — 4'-Dimethylamino-1,3,8-trioxy-9-phenylfluoron. Sulfat, ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$) $_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$. B. wie oben unter Anwendung von Phloroglucin. Aus verd. H_2SO_4 bräunlichrote Tafeln, die sich bei 255° zers. — Der Farbstoff $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ ist ll. in A. und Aceton. Aus verd. A. orangefarbenes, amorphes Pulver, das bei 300° nicht schm. In Alkali l. mit oranger Farbe. — 2,4,5,7-Tetramino-4'-dimethylamino-9-phenylfluorontrichlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_5\text{Cl}_3$. Eine Lsg. von 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 2,2 g 2,4-Diaminophenolhydrochlorid in 10 ccm 50%ig. A. blieb nach Zusatz von 3 ccm konz. HCl 12 Stdn. sich selbst überlassen. Die abgeschiedene M. kristallisierte aus A. + verd. HCl in tiefgelben Nadeln, die sich bei 245 – 252° zers. Ll. in W. u. verd. Säuren, unl. in Alkali. Färbt chromgebeizte Wolle grauschwarz an.

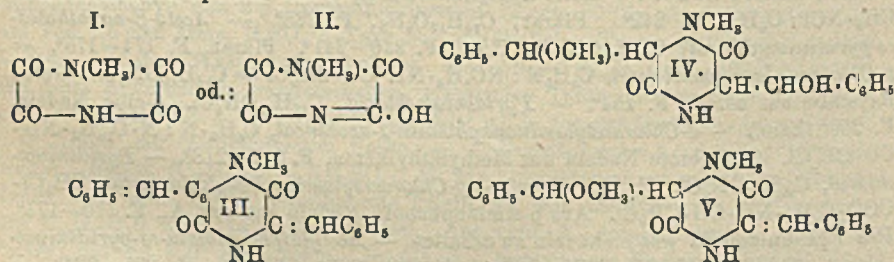
4',4''-Tetramethyldiamino-2,5-dioxyfuchson, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2)_2 =$

$C_{21}H_{24}O_2N_2$. Man erwärmt 3 g MICHLERSches Keton mit 3,5 ccm PCl_5 10–15 Min. auf dem Wasserbade, fügt allmählich 2 g Oxyhydrochinon hinzu und setzt das Erhitzen 2 Stdn. fort, löst dann in 30%ig. Essigsäure und fällt den Farbstoff mit Na-Acetat aus. Nach dem Umfällen aus Na_2CO_3 -Lsg. mit Eg. ein tiefviolettes Pulver, das bei 300° nicht schm. L. in Na_2CO_3 -Lsg. mit blauschwarzer Farbe, färbt chromgebeizte Wolle grünlich schwarz an. — 4',4''-Tetramethyldiamino-2,6-dioxyfuchson, $C_{23}H_{24}O_2N_2$. Bräunlichviolettes Pulver, schm. nicht bei 300° . — L. in Alkali mit bräunlichvioletter Farbe, gibt mit Cr-Lack ein Schwarzblau. — Benzoyl-azoxyhydrochinon, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_3 = C_{12}H_{10}O_2N_2$. Aus verd. A. bräunlichrote Nadeln, F. $179-180^\circ$. — L. in Alkali mit orangeroter Farbe, gibt einen bräunlichroten Cr-Lack auf Wolle. (Journ. Chem. Soc. London 121. 545–52. März 1922. [24/10. 1921.] Dacca, Bengal, India.)
SONN.

Edward de Barry Barnett und James Wilfred Cook, *Pyridiniumsalze, abgeleitet von einigen Chloracetylaminoverbindungen*. Die Unters. dieser Pyridiniumsalze wurde zum Studium der fürberischen Eigenschaften von Azofarbstoffen unternommen, die diese Gruppe enthalten, welche Farbstoffe aber infolge der leichten Hydrolysierbarkeit der Chloracetylaminoverbb. und ihrer Pyridiniumsalze wertlos sind. Letzterer Umstand und die Tatsache, daß die Chloracetyl-deriv. primärer Amine mit Calciumhypochlorit Carbylamine geben, wie auch ihre Wrkg. auf die Haut, lassen für sie die Azomethinstruktur $ArN : C(OH) \cdot CH_2Cl$ als wahrscheinlich annehmen, wenn auch alle Verss. einen O-Methyläther herzustellen, infolge eintretender Hydrolyse und Verharzung scheiterten. — Zur Darst. der Chloracetylverbb. wurden 0,05 Grammoll des Amins + 7 g Chinolin in 50–100 ccm Chlf. gel. und 6 g $CH_2Cl \cdot COCl$ in 20 ccm Chlf. langsam unter Schütteln und Kühlen zutropfen gelassen. Nach Verjagen des Chlf. wurde in sehr verd. HCl gegossen. Die Pyridiniumchloride resultierten durch halbstündiges Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Pyridin. — *Acetanilid- ω -pyridiniumchlorid*, $C_6H_5 \cdot NHCOCH_2 \cdot NCl : C_5H_5$. Nadeln aus A. + Ä., F. 245° ; Pikrat, $C_{19}H_{15}O_2N_5$, F. 134° . Gelbe Nadeln aus W. — *Aceto-o-toluidid- ω -pyridiniumchlorid*, $C_{14}H_{15}ON_2Cl, 3H_2O$, F. 187° ; Pikrat, $C_{20}H_{17}O_2N_6$, F. $171-172^\circ$. — *Aceto-p-toluidid- ω -pyridiniumchlorid*, $C_{14}H_{15}ON_2Cl$. Blättchen, F. $239-243^\circ$; Pikrat, $C_{20}H_{17}O_2N_6, H_2O$, F. 141° , Sintern ab 115° . — *m-Nitroacetanilid- ω -pyridiniumchlorid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NCl : C_5H_5, H_2O$. Fast farblose Krystalle aus h. W., F. $288-291^\circ$ (Zers.); Pikrat, $C_{19}H_{14}O_10N_6$, F. $199-200^\circ$. — *p-Nitroacetanilid- ω -pyridiniumchlorid*, $C_{13}H_{13}O_2N_3Cl$. F. $271-272^\circ$ (Zers.); Pikrat, F. 211° , Sintern ab 207° . — *Aceto- α -naphthalid- ω -pyridiniumchlorid*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NCl : C_5H_5$, F. 242° . Pikrat, $C_{22}H_{17}O_2N_5$, F. 228° . — *Aceto- β -naphthalid- ω -pyridiniumchlorid*, $C_{17}H_{15}ON_2Cl, 2H_2O$. F. $240-241^\circ$. Pikrat, F. $174-175^\circ$. — *p-Chloracetylaminoozobenzol*, $C_6H_4N : NC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl = C_{14}H_{11}ON_3Cl$. Gelbe Krystalle aus sd. A., F. 154° . — *Pyridiniumchlorid*, $C_{12}H_{11}ON_2Cl$. Gelbe Nadeln, F. 250° (Zers.). — *4-Chloracetylaminonaphthalin-1-azobenzol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Orangerote Nadeln aus Methyläthylketon, F. $217-218^\circ$. — *Pyridiniumchlorid*, $C_{23}H_{19}ON_4Cl$. F. 254° (Zers.) — *p-Chloracetylaminophenylchloroacetat*, $CH_2Cl \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus p-Aminophenol. Nadeln aus wss. A., F. $170-171^\circ$. Das Pyridiniumsalz war nicht rein zu erhalten. — *Acetyldiphenylamin- ω -pyridiniumchlorid*, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NCl : C_5H_5$. F. $263-267^\circ$. Pikrat, F. $225-226^\circ$. — *2-Chloracetylaminanthrachinon*, $C_{14}H_9O_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus 2-Aminoanthrachinon in Tetrachloräthan. Gelbes Pulver, F. $189-190^\circ$. — *Pyridiniumchlorid*, wl. in h. W., konnte nicht rein erhalten werden. — *Nitrat*, $C_{21}H_{15}O_6N_5, H_2O$. Weniger l. als das Chlorid. F. $265-267^\circ$ (Zers.). — *Pikrat*, $C_{27}H_{17}O_{10}N_5$. F. $257-258^\circ$. — *Dichromat*, $(C_{21}H_{15}O_2N_2)_2Cr_2O_7, 6H_2O$. Gelbes unl. Pulver, das nicht schm. — Die Einw. von Chloracetylchlorid auf Benzidin führte zu unreinen Prodd. — *Phenylacetat- ω -pyridiniumchlorid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NCl : C_5H_5, 5H_2O$. Farblose Nadeln

aus A., F. 165—168° (Zers.). — β -Naphthylacetat- ω -pyridiniumchlorid, $C_{17}H_{13}O_2NCl, H_2O$.
 F. 169—170° (Zers.). — *o*-Acetoxybenzoesäure- ω -pyridiniumchlorid, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot NCl : C_5H_5, 2H_2O$. Aus der Chloracetylverb. der Salicylsäure. Nadeln
 aus A. + Ä., F. 165—168° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 121. 792—97. Mai.
 [13/3.] London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) BEHRLE.

Martin Onslow Forster und William Bristow Saville, *Die Konstitution des Pikrorocellins, eines Diketopiperazinderivates aus Rocella fuciformis*. Pikrorocellin, die einzige in Flechten vorkommende N-haltige Substanz, wurde von STENHOUSE u. GROVES (LIEBIGS Ann. 185. 14 [1877]) aus Rocella fuciformis erhalten und ihm die empirische Formel $C_{27}H_{21}O_5N_3$ zuerteilt. Genauere Analysen der Vff. geben die Zus. $C_{30}H_{22}O_4N_3$; ebenso wird der daraus beim Erhitzen allein oder mit wss. NaOH entstehende Körper (Anhydropikrorocellin) als $C_{20}H_{10}O_3N_2$ an Stelle von $C_{24}H_{16}O_3N_2$, und das durch weiteres Erhitzen oder durch Einw. von h. Eg. + HCl unter Abspaltung von $CH_3 \cdot OH$ gebildete Xanthorocellin als $C_{19}H_{16}O_3N_2$ an Stelle von $C_{21}H_{17}O_3N_2$ erkannt. — Die Oxydation des Xanthorocellins mit HNO_3 liefert Benzaldehyd, Benzoe- und *p*-Nitrobenzoesäure, sowie eine farblose Verb. $C_6H_4O_4N_2$. Letztere läßt sich durch verd. NaOH spalten in Oxalsäure (2 Mol.), Ammoniak (1 Mol.) und Methylamin (1 Mol.), woraus sich die Konst. eines 2,3,5,6-Tetraketo-1-methylpiperazins (I. oder II.) ergibt. Dies wird dadurch bestätigt, daß Anilin — unter Freimachen von NH_3 — Oxanilid, Phenylloxamid und anscheinend *a*. Phenylmethylloxamid liefert, während Phenylhydrazin Oxalylphenylhydrazid bildet. Ebenso wird das entsprechende Oxydationsprod. von Methylxanthorocellin der Formel $C_6H_4O_4N_2$ als 2,3,5,6-Tetraketo-1,4-dimethylpiperazin erkannt, woraus die Konst. des Methylxanthorocellins als 2,5-Diketo-3,6-dibenzyliden-1,4-dimethylpiperazin hervorgeht, was auch durch Synthese erhärtet wurde. Infolgedessen ist Xanthorocellin das 2,5-Diketo-3,6-dibenzyliden-1-methylpiperazin (III.) und Pikrorocellin das in 1- oder 4-methylsubstituierte Piperazinderiv. IV., wodurch sich die B. von Anhydropikrorocellin (V.) zwanglos erklärt. Unterstützt werden diese Schlußfolgerungen durch polarimetrische Überlegungen, da Xanthorocellin (III.) und dessen N-Methylderiv. optisch inaktiv sind und Pikrorocellin (IV.) infolge starker innerer Kompensation $[M]_D = 44^\circ$ hat, während für Anhydropikrorocellin (V.), $[M]_D = -1558^\circ$, und dessen N-Methylderiv., $[M]_D = -2314^\circ$, die zwei a. Kohlenstoffatome auf derselben Seite der die CO-Gruppen durchschneidenden Ebene liegen. N,O-Dimethylpikrorocellin ist — infolge innerer Kompensation — hingegen trotz Vorhandensein von vier a. Kohlenstoffen optisch inaktiv.



Experimentelles. Pikrorocellin, $C_{20}H_{10}O_3N_2$ (IV.). Rechteckige Prismen, F. zwischen 190 und 220° je nach Art des Erhitzens (STENHOUSE u. GROVES geben F. 192—194°). Unl. in k. verd. Alkalien und Säuren. $[\alpha]_D = 12,5^\circ$, woraus $[M]_D = 44,3^\circ$. — *N,O*-Dimethylpikrorocellin, $C_{22}H_{14}O_4N_2$. Aus Pikrorocellin mit Dimethylsulfat. Durchscheinende Prismen, F. 220°. Optisch inaktiv. Red. mit HJ führt zu 2,5-Diketo-3,6-dibenzyl-1,4-dimethylpiperazin, $C_{20}H_{12}O_3N_2$, F. 165°. — Anhydropikrorocellin, $C_{19}H_{10}O_3N_2$ (V.). Aus Pikrorocellin mit wss. NaOH oder beim

Erhitzen auf 180°. Nadeln erst aus A., dann aus Bzl. + PAe., F. 155°. $[\alpha]_D = -463,7^\circ$, woraus $[M]_D = -1558^\circ$. — *Methylanhydripikrorocellin*, $C_{21}H_{21}O_3N_3$. Farblose Prismen, F. 139°. $[\alpha]_D = -661,2^\circ$; $[M]_D = -2314^\circ$. — *Xanthorocellin*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$ (III.). F. 184°. Lange, schwach gelbe Nadeln. Optisch inaktiv. Gibt mit 10%ig. wss. NaOH und A. eine tiefgelbe Lsg.; wenn auch sonst unl. in k. verd. Säuren u. Alkalien. Läßt sich nicht benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN, verbindet sich auch nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin — analog den vorhergehenden Diketopiperazinderivv. — *N-Methylxanthorocellin*, $C_{20}H_{18}O_2N_2$. Aus Dimethylpikrorocellin mit Acetanhydrid. Aus PAe. Nadeln, F. 143°, die sich in 24 Stdn. in schwachgelbe, rhomboidale Prismen verwandeln. Optisch inaktiv. — Oxydation des Xanthorocellins mit HNO_3 in Eg. führte zunächst zu *2,3,5,6-Tetraketo-1-methylpiperazin*, $C_6H_4O_4N_2$ (I. oder II.), glänzende, durchscheinende Platten aus Eg., Prismen aus sd. W. Wird braun bei 280°, teilweise Zers. u. Sublimation bei 300° ohne bestimmten F. (DUBSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1037. 52. 216; C. 1916. II. 62. 1919. I. 468, gibt an: Zers. ab 260°). Wird durch verd. wss. NaOH hydrolysiert zu NH_3 , Methylamin (je 1 Mol.) und Oxalsäure (2 Mol.). Weiterhin wird durch die Aufspaltung des Xanthorocellins gebildet *Benzaldehyd* und eine Molekularverb. von *Benzoe-* und *p-Nitrobenzoesäure* im Verhältnis 2:1, aus PAe. F. unscharf 182—198° (vgl. SALKOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 24). — Oxydation des Methylxanthorocellins liefert *2,3,5,6-Tetraketo-1,4-dimethylpiperazin*, $C_8H_6O_4N_2$. Aus Eg. Platten, dunkelt ab 340° u. Zers. bei ca. 360°. Seine Hydrolyse ergibt Methylamin und Oxalsäure (je 2 Mol.). — Anhydripikrorocellin (V.) wird durch $KMnO_4$ abgebaut zu *2,3,5-Triketo-6- α -methoxybenzyl-1(4)-methylpiperazin*, $C_{14}H_{14}O_4N_2$. Aus sd. W. durchscheinende sechseckige Prismen, F. 206°. $[\alpha]_D = 18,6^\circ$, woraus $[M]_D = 48,7^\circ$.

Methylanhydripikrorocellin geht mit $KMnO_4$ über in *2,3,5-Triketo-6- α -methoxybenzyl-1,4-dimethylpiperazin*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$. Nadeln, bei langsamer Krystallisation rhomboidale Platten aus Bzl. + PAe. F. 176°. $[\alpha]_D = -15,6^\circ$, woraus $[M]_D = -43,0^\circ$. Daneben konnte B. von Benzaldehyd nachgewiesen werden wie auch beim Anhydripikrorocellin. — Anilin reagiert mit Tetraketomethylpiperazin (I. oder II.) unter Auftreten von *Oxanilid*, *Phenylloxamid* und einer Substanz, wahrscheinlich *a. Phenylmethyloxamid*, $C_9H_{10}O_2N_2$, vom F. 174°. Tetraketodimethylpiperazin liefert mit Anilin *Oxanilid* und *s. Phenylmethyloxamid*, $C_9H_{10}O_2N_2$, F. 187°. — *2,3,5-Triketo-6- α -methoxybenzyl-1(4)-methyl-*, wie auch *-1,4-dimethylpiperazin* wurden mit NaOH hydrolysiert zu *Oxalsäure*, *Methylamin* und *Phenylbrenztraubensäure*, F. 154°. — Methylxanthorocellin ließ sich darstellen durch Einw. von Dimethylsulfat auf synthetisches *2,5-Diketo-3,6-dibenzylidenpiperazin* u. ging mit HJ über in *N,O-Dimethylpikrorocellin*. (Journ. Chem. Soc. London 121. 816—27. Mai. [6/4.] Royal Institution, DAVY-FARADAY Lab.)

BEHLE.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. Schroeder und Trude Horn, *Das gegenseitige Mengenverhältnis der Kohlenhydrate im Laubblatt in seiner Abhängigkeit vom Wassergehalt*. Vorläufige Mitteilung. Hauptergebnis der Unters. ist die Feststellung, daß das gegenseitige Verhältnis der Kohlenhydrate vom W.-Gehalt abhängig ist. Aus isolierten, dunkel gehaltenen, welkenden Blättern verschwindet die Stärke schneller als aus sonst gleichbehandelten turgeszenten Blättern. Der Rohrzuckergehalt zeigt dagegen beim Welken eine Zunahme. Die Abhängigkeit vom W.-Gehalt war hier eine reversible, denn bei steigendem W.-Gehalt ging der Rohrzuckergehalt wieder zurück. Der Hexosengehalt der detachierten Blätter nahm nun aber stets zu. Die Zu- oder Abnahme

des Rohrzuckergehalts war demnach unabhängig vom Hexosengehalt, woraus Vff. schließen, daß Rohrzucker nicht einen transitorischen Reservestoff, gebildet bei Hexosenüberschuß, darstelle. Die Beziehungen zwischen Stärke- und Rohrzucker-gehalt sind derart, daß das stärkefreie Blatt beim Welken seinen Rohrzucker-gehalt verringert, während das stärkehaltige Blatt dabei einen höheren Rohrzucker-gehalt aufweist. Beim Fehlen der Stärke kann wahrscheinlich auf Kosten des Rohrzuckers die Menge der Hexosen zunehmen. Für Maltose wurde keine Gesetzmäßigkeit festgestellt. In den isolierten Blättern geht der Kohlenhydratumsatz so vor sich, daß unabhängig vom W.-Gehalt Stärke bis zu Hexosen abgebaut wird. Mit dem Zurückgehen des W.-Gehalts wird Rohrzucker gebildet. Alle diese Befunde gelten wahrscheinlich auch für nicht abgelöste Blätter. Für den W.-Haushalt der Pflanze scheint der Rohrzucker von weitgehender Bedeutung zu sein. (Biochem. Ztschr. 130. 165—98. 20/6. [9/3.] Kiel, Botan. Inst. der Univ.) LEWIN.

Georg Joachimoglu, *Über die Wirkung von Sublimat, Phenol und Chinin auf Hefe*. Das ARNDT-SCHULZsche Gesetz von der gegensätzlichen Wrkg. großer und kleiner Mengen von Giften wurde an Sublimat, Carbonsäure und Chinin nachgeprüft, und zwar unter Anwendung der Hefevergärung nach SCHULZ. Eine graphische Darst. der Giftwrkg. auf Hefe ergab für Sublimat keine Beschleunigung der Gärung bei irgendwelcher Konz. Chinin gab bei Konz. von 1:360 bis 1:675 eine Hemmung der Gärung, bei höheren Konz. keine nennenswerte Wrkg. Phenol ergab Hemmung bei 1:1000, kaum eine nennenswerte Wrkg. bei 1:5000 und 1:10000. Auch arsenige Säure zeigte in schwachen Konz. keine Beschleunigung der Gärung. Das ARNDT-SCHULZsche Gesetz hat somit keine allgemeine Geltung. (Biochem. Ztschr. 130. 239—48. 20/6. [15/3.] Berlin, Pharmakol. Inst. der Univ.) LEWIN.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Die Keimblätter in ihrer Beziehung zu den Affinitäten des Vaccinevirus*. Für die Neurovaccine (vgl. C. r. soc. de biologie 86. 525; C. 1922. II. 972) bestätigte sich die Hypothese LEVADITIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 370; C. 1922. I. 1242). Es ergab sich elektive Affinität dieses Virus für alle vom Ektoderm abstammenden Gewebe und für gewisse Organe endodermen Ursprungs, fast gar keine für mesoderme Gewebe. Gegen die Elemente der Keimzellen, die alle Gewebscharaktere einschließen, ergab sich die ausgesprochenste und konstanteste Affinität. Gewisse ektodermische Zellen (Epidermis, Gehirn) brauchen vorherige verjüngende Reizung, um den Keim zu binden und seine Vermehrung zu ermöglichen, bei Keimzellen ist sie unnötig, soweit bei ihnen der Vermehrungsreiz vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 778—81. 13/3.*) SPIEGEL.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Die Rolle der Enthaarung bei der cutanen Lokalisation der Vaccine*. Die von den Vff. bestätigte Beobachtung von CALMETE und GUÉRIN (Ann. Inst. Pasteur 15. 161), daß in den Kreislauf des Kaninchens eingeführtes Vaccinevirus sich in einem vorher enthaarten Hautsegment ansammelt, erklärt sich durch eine nach Ausreißen der Haare einsetzende regenerative Entw. der Epithelien der Haarwurzeln und der MALPIGHI'schen Schicht im Lichte der von den Vff. über die Empfänglichkeit der verschiedenen Hautschichten gemachten Erfahrungen. (Vgl. auch vorst. Ref.) (C. r. soc. de biologie 86. 986—89. 13/5.*) SP.

L. E. Walbum, *Studien über die Bildung der bakteriellen Toxine. II. Diphtherietoxin*. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 129. 367; C. 1922. III. 390.) Die Schwankungen, denen nach vielfachen Beobachtungen die B. von Diphtherietoxin unterliegt, sind nach Vf. keineswegs an die Jahreszeit gebunden. Auch der Austausch von Diphtherietoxin von Seiten der Laboratorien aus verschiedenen Ländern besserte in dieser Hinsicht kaum etwas. Tierpassagen führten gleichfalls nicht zur Virulenzsteigerung und zur Förderung der Toxinbildung. Die Modifizierung der Nährböden hatte ebenfalls keinen günstigen Einfluß, nur fand Vf., daß die B. am besten in Kalbsbouillon mit Pepton Witte vor sich geht. Die Diphtheriebacillen wachsen bei

Temp. von ca. 20—42° mit einem Optimum von 34°. Die für das Wachstum notwendige p_H liegt zwischen 5,2 und 8,90 und hat ihr Optimum bei 7,0. Bei ungünstiger Temp. verschiebt sich dieses Optimum anscheinend gegen die alkal. Seite hin. Bei Kulturen, deren Anfangs- $p_H = 7,5$ ist, tritt am schnellsten Hautbildung ein. Bei p_H unter 6,8 werden die Häutchen mit zunehmender Acidität allmählich dünner. Das Temp.-Optimum der Hautbildung scheint bei 36° zu liegen; sie nimmt am schnellsten mit ansteigender Temp. ab, langsamer mit sinkender Temp. Eine enge Beziehung besteht zwischen der Rk. der Kultur und der Toxinbildung. Die Best. der $[H^+]$ in der Kultur ergab ein Ansteigen der Alkalescenz im Laufe von 20—25 Tagen bis $p_H = 8,5—8,7$. Wird die Lsg. saurer als $p_H = ca. 5,5$ und alkalischer als $p_H = 9,3—10,0$, so wird das Diphtherietoxin vernichtet. Die optimale $[H^+]$ liegt nicht beim Neutralpunkt, sondern zwischen $p_H = 7,2$ und 7,6. Eine Kultur wird immer alkal., wenn das Anfangs- p_H der Bouillon größer ist als ca. 7,20, immer sauer, wenn p_H kleiner ist als ca. 6,60. Es wird die ältere Anschauung bestätigt, daß eine nennenswerte Toxinbildung nur in den alkal. Kulturen stattfindet. Vf. fand aber in Kulturen mit $p_H = 6,7—6,8$ noch erhebliche Toxinmengen. Bei $p_H = 6,3—6,5$ und in noch saureren Kulturen blieb die B. aus. Hinsichtlich der Bildungsgeschwindigkeit der Toxine findet Vf. den schnellsten Anstieg der Kurve bei Kulturen mit höherer Anfangsalkalinität. Die Toxinabschwächung geht mit der Alkalescenzsteigerung einher. Das Temp.-Optimum der Toxinbildung liegt um 36°, entsprechend dem Optimum der Hautbildung. Der für jene geeignetste Nährboden ist Kalbfleischbouillon mit Pepton. Günstig wirkt die vorhergehende Vergärung mittels Colikultur. Die Bouillon wird mit 0,2% Pepton Witte versetzt. NaCl-Gehalt über 2% hinaus setzt die Toxinbildung herab. Fördernd auf sie wirkt MnO_2 , in 0,01 molarer Lsg. Das gebildete Toxin zeigt während der Wachstumsperiode eine Abschwächung, deren Geschwindigkeit von der jeweiligen $[H^+]$ abhängt. In den n. verlaufenden Kulturen mit gleichmäßiger Zunahme der Alkalinität wird das Toxin abgeschwächt, und zwar immer schneller, je stärker alkal. die Kulturen werden. Die jeweilig in einer Diphtheriekultur gefundenen Toxinmengen stellen meist nur den kleineren Teil des während der ganzen Wachstumsperiode gebildeten Toxins dar. Abgesehen von der $[H^+]$, der Züchtungstemp., der Züchtungszeit, Konz. der Fleischextraktivstoffe, Pepton und Salz wird die Toxinbildung beträchtlich durch außerordentlich geringe Mengen von Metallsalzen beeinflusst, und Vf. nimmt an, daß die oft gefundenen Schwankungen in der ToxinKonz. dadurch zustande kommen, daß die Glasgefäße während des Verweilens in Autoklaven Metallverbb. abgeben. (Biochem. Ztschr. 130. 25—67. 20/6. [22/2.] Kopenhagen, Statens Seruminst.) LEWIN.

B. Perotti, Über das Vorkommen einer Bakterienart in den Wurzeln von *Diplotaxis erucoides* DC. In Wurzeln der genannten, bei den Landwirten der Campagna Romana als Düngepflanze geltenden Pflanze von verschiedenen Standorten wurde stets eine besondere Bakterienart gefunden, die offenbar keine pathologische Bedeutung hat. Als geeignetste N-Quelle zeigte sich Amid-N, als geeignetste C-Quelle Glucose. Die Art wirkt weder ammonisierend noch nitrifizierend oder denitrifizierend, auch unter den bisher geprüften Bedingungen nicht stickstoffbindend, hat aber starkes proteolytisches Vermögen, so daß sie den Umsatz der Eiweißkörper in der Pflanze fördern, außerdem wahrscheinlich auch durch Angriff auf die unl. Kohlenhydrate günstig wirken könnte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 331—35. 4/5.* 1919. Rom, Kgl. Anst. f. Pflanzenpathologie.) SPIEGEL.

B. Perotti, Weitere Untersuchungen über die Wurzelbakterien von *Diplotaxis erucoides*. Die in der früheren Mitteilung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 331; vorst. Ref.) isolierten zwei Formen eines symbiotischen Bakteriums, sowie drei neuerdings isolierte Formen erwiesen sich nach den ausgeführten Kulturverss. als mindestens zwei verschiedenen Stämmen angehörig. (Vgl. auch Atti R. Accad.

dei Lincei, Roma [5] 30. II. 233; C. 1922. III. 854.) (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 361—64. [5/12.*] 1920. Rom, Kgl. Anstalt für Pflanzenpathologie.)
GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

P. Rona und E. Pavlovič, *Beiträge zum Studium der Giftwirkungen. Über die Wirkung des Chinins und des Atoxyls auf Leberlipase.* (Vgl. RONA und BLOCH, Biochem. Ztschr. 128. 169; C. 1922. III. 74.) In ihrem Verh. gegenüber Tributyrin zeigen sich Leber- und Blutsrumlipase übereinstimmend. Dagegen zeigt sich in der Wrkg. von Chinin auf beide Fermente ein weitgehender Unterschied insofern, als 0,01 mg Chinin Serumlipase hemmt, 10 mg die Leberlipase noch unbeeinflusst lassen. In Mischung bleibt diese Eigenart der Fermente unverändert bestehen. Umgekehrt ist Leberlipase gegen Atoxyl viel empfindlicher als Serumlipase, denn schon 0,0001 mg Atoxyl hemmen das Ferment. In jedem Falle verläuft die Fermentvergiftung gesetzmäßig so, daß bei Zunahme der Giftkonz. in geometrischer Progression die Geschwindigkeitskonstanten der Tributyrinspaltung in arithmetrischer Progression abnehmen. Der Vergiftungsvorgang ist irreversibel. (Biochem. Ztschr. 130. 225—38. 20/6. [14/3.] Berlin, Pathol. Inst.)
LEWIN.

Camillo Artom, *Über die enzymatische Aktivität des Verdauungsapparates bei Avitaminosen.* Als Versuchstiere dienten Tauben, die durch Verfütterung von poliertem Reis krank gemacht wurden. Geprüft wurden die *Lipase*, die *Amylase* und *Protease des Pankreas* und die *Invertase und Ereptase des Dünndarms*, die nach der Tötung der Tiere durch Extraktion der Organe mit physiologischer NaCl-Lsg. in einer Verd. von 1 : 20 bzw. 1 : 10 gewonnen wurden. — Die enzymatische Wirksamkeit dieser Extrakte war beträchtlich erhöht gegenüber derjenigen von Organextrakten gesunder oder ausgehungarter Tauben. (Arch. Farmacologia sperim. 33. 127—28. 15/4. 129—32. 1/5. 145—60. 15/5. 161—65. 1/6. Messina, Univ.)
OHLE.

Sergius Morgulis, *Ist Katalase ein Maßstab für die Stoffwechselintensität?* (Vgl. BURGE u. BURGE, Amer. Journ. Physiol. 56. 29; C. 1921. III. 359.) BURGES Resultate sind von anderer Seite nicht bestätigt worden. Der Katalasegehalt des n. Blutes schwankt schon sehr erheblich. Wenn die Katalasemengen ein Maßstab der Verbrennungsprozesse sind, so müssen sie bei Fröschen, die unter sehr verschiedenen Temp. gehalten werden, sehr verschieden groß sein. Man darf aber nicht die aus der gleichen Menge H_2O_2 entstehende O_2 -Menge als Maßstab nehmen, sondern die Mengen Substanz, die aus einer bestimmten Menge H_2O_2 die gleiche Menge O_2 bilden. Ferner ist die Rk. in 10 Minuten, der Beobachtungszeit von BURGE, oft nur etwa zur Hälfte beendet. Man muß das Ende abwarten! Endlich kommt es auf Gleichheit der $[H]$ an. Mit diesen Kautelen an Fröschen, die 2 bis 3 Tage bei 4—5° oder 30° gehalten waren, angestellte Verss. mit der gesamten Körpersubstanz ergaben keine Differenz des Katalasegehalts, während die Verbrennung um das 3—4fache gesteigert ist. Die Katalase ist also kein Maßstab der Stoffwechselintensität. (Amer. Journ. Physiol. 57. 125—34. 1/8. [24/5.] 1921. Univ. of Nebraska, Dept. of Biochem.)
MÜLLER.

William H. Cole, *Über die Wirkung der Temperatur auf die phototrope Reaktion von Necturus.* Beim negativ phototropen *Necturus maculosus* schwankt die Zeit der Rk. im umgekehrten Verhältnis zur Temp. Zwischen 2 und 32° nimmt der Temp.-Koeffizient allmählich ab. Die Abnahme in der Reaktionszeit steht im Zusammenhang mit einer Zunahme in der Geschwindigkeit der chemischen Prozesse, die Muskelbewegung verursachen, und nicht mit einer Wrkg. der Temp. auf die photochemische Rk. Geblendete Tiere zeigen kein abweichendes Verh.

Die Haut muß also der Rezeptor des Lichtreizes sein. (Journ. Gen. Physiol. 4. 569—72. Mai [6/2.] Lake Forest [Illinois], Biol. Lab.) LEWIN.

Richard Labes, *Über die Steigerung der Schnelligkeit und Intensität der Giftwirkung einiger Gruppen giftig bzw. pharmakologisch wirkender Stoffe auf Bakterien und Kaulquappen durch Variation des Aciditäts- bzw. Alkalinitätsgrades. Ein Beitrag zu der Frage der Permeabilität.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 186. 98; C. 1921. I. 742.) Für die Fällungswrkg. von Alkaloidsalzen auf Eiweißkolloide war ein Flockungsoptimum bei verschiedenen $[H^+]$ nachgewiesen worden, das gegenüber dem isoelektrischen Punkt bei Wirksamkeit der Anionen nach der sauren Seite, bei Wirksamkeit der Kationen nach der alkal. Seite verschoben wird. Vf. untersucht nun, ob für das Wirkungsoptimum von giftigen Elektrolyten eine strenge Abhängigkeit von der Rk. besteht. Als Reaktionsregulatoren wählte er Gemische von primärem und sekundärem Na-Phosphat, sowie von Na-Acetat und Essigsäure und studierte die Giftwrkg. an Kaulquappen, Bakterien und Paramäcien. Da es darauf ankam zu zeigen, daß die alkal. Rk. das Gewebe als solche giftempfindlicher mache, wurden an Stelle von Alkaloiden auch Stoffe benutzt, die bei saurer Rk. vorwiegend als lipoidlösliche bzw. oberflächenaktive Moleküle in Lsg. waren, z. B. *benzoesaures* und *buttersaures Na*. Hier tritt die Giftwrkg. bei saurer Rk. stärker und schneller ein als bei alkal. Rk. Bei Körpern, deren Lipoidlöslichkeit und Oberflächenaktivität durch die $[H^+]$ unbeeinflusst blieb, war die Giftempfindlichkeit bei saurer und alkal. Rk. die gleiche. *Alkaloide* wirkten aber um so stärker wachstumhemmend auf Staphylokokken, je stärker alkal. die Lsg. war, ein je höherer Bruchteil der lipoidlöslichen und oberflächenaktiven Alkaloidbase in der Lsg. vorhanden war. Dagegen wirkte *salicylsaures* und *benzolsaures Na* um so stärker wachstumhemmend, je saurer die Lsg. war, also ein je größerer Prozentsatz als lipoidlösliche und oberflächenaktive Salicylsäure bzw. Benzoesäure in Lsg. war. Ein Optimum der Giftwrkg. bei einer mittleren $[H^+]$ fand Vf. nicht. Die Bedeutung der Permeabilität wurde erst an Verss. mit Kaulquappen deutlich, bei denen das Eindringen des Giftes in die Blutbahn in seiner Schnelligkeit und Stärke die Giftwrkg. augenfällig bestimmt, was bei den Mikroorganismen nicht so sicher zu erkennen war. Allgemein wurde festgestellt, daß bei allen mit Na-Phosphatgemischen hergestellten Aciditäts- und Alkalinitätsgraden eine Steigerung des Alkalinitätsgrades die Erhöhung der Alkaloidwrkg. zur Folge hatte. Bei Körpern, deren Lipoidlöslichkeit und Oberflächenaktivität nicht von der $[H^+]$ abhängt, wie *Acetanilid* und *Äthylurethan*, ist die pharmakologische Wrkg. unabhängig vom Aciditäts- bzw. Alkalinitätsgrad. Die Abhängigkeit der Giftwrkg. von der $[H^+]$ deutet Vf. als *Permeabilitätserscheinung*, insofern als die untersuchten Stoffe in ihrer lipoidlöslichen bzw. oberflächenaktiven, undissoziierten Form schneller in die Blutbahn gelangen, als in Form lipoidunlöslicher, oberflächenaktiver Ionen. Auf nicht lipoidlösliche bzw. oberflächenaktive Substanzen, wie *KCl*, *NaCl*, *As-Salze*, trafen die hier geschilderten Gesetzmäßigkeiten nicht zu. (Biochem. Ztschr. 130. 14—24. 20/6. [24/2.]) LEWIN.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Paul Salmon und Baix, *Variolische Vaccine bei Krebs.* (Vgl. SALMON, C. r. soc. de biologie 86. 200; C. 1922. I. 1150.) Bei einem Hautrecidiv von Mammaepitheliom wurde eine Vaccineimpfung in die Tumoren mit besserem Erfolg als durch Scarifikation gemacht. (C. r. soc. de biologie 86. 819—20. 29/4.)* MÜLLER.

H. E. Reeser, *Untersuchungen über unspezifische Reaktionen bei präzipitierenden Antiseren.* Bemerkungen zu der Arbeit von MANTEUFEL und BEGEB (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 840; C. 1922. I. 840). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 355—57. 28/6.) BOBINSKI.

B. Doerr und **W. Berger**, *Immunologische Analyse der komplexen Struktur des Serumweißes*. Bericht über Untersz., aus denen hervorgeht, daß die mit physiko-chemischen Methoden isolierbaren Fraktionen des Serumweißes voneinander (als Antigene untersucht) erheblich abweichen und zwar sowohl durch Unterschiede der Spezifität als durch Unterschiede der biologischen Aktivität. Die Spezifitätsunterschiede äußern sich darin, daß mit isoliertem *Euglobulin* sensibilisierte Meerschweinchen nicht oder nur nach Anwendung excessiver Dosen auf Albumin reagieren; mit *Albumin* präparierte Tiere werden umgekehrt gegen *Euglobulin* nicht hypersensibel. Die Aktivitätsunterschiede prägen sich aus in der Größe der Dosis sensibilisans minima und in der Länge der minimalen Inkubationsfrist, worunter das Intervall zu verstehen ist, unter welches die Latenz der Anaphylaxie durch Variation der Präparationsdosis nicht herabgedrückt werden kann. Beide Größen scheinen für die einzelnen Proteine des Blutserums konstant und daher charakteristisch zu sein. Die Spezifitätsunterschiede zwischen den Eiweißfraktionen des Blutserums haben ihre Ursache wahrscheinlich in dem chemischen Aufbau der wirkenden Stoffe. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 191—215. 25/7. Basel, Hyg. Inst. der Univ.)

BORINSKI.

B. Doerr und **W. Berger**, *Über das Verhältnis der Fraktionsspezifität zur Artspezifität bei den Eiweißkörpern der Blutsera*. (Vgl. vorst. Ref.) Die einzelnen, durch fraktionierte Aussalzung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ darstellbaren Eiweißkörper der Warmblüttersera besitzen eine doppelte Spezifität: die Fraktions- und die Artspezifität. Die Artspezifität ist bei den schwer aussalzbaren (zwischen 66% und 99% Sättigung ausfallenden) Albuminen ebenso ausgeprägt wie bei Globulinen. Zwischen den hier untersuchten Serumalbuminen vom Pferde, Schwein, Rind und Kaninchen konnte im aktiv anaphylaktischen Experiment keine „Gruppenrk.“ festgestellt werden, selbst wenn man von den heterologen Albuminen das 50- bis 80fache der letalen Dosis des homologen Albumins intravenös injizierte. Die Ausprägung der Spezifitätscharaktere bietet keine Handhabe, für die Fraktionsspezifität andere Grundlagen als für die sogen. Artspezifität anzunehmen; wahrscheinlich sind beide im chemischen Bau der betreffenden Proteine begründet. Da Globuline und Albumine eines und desselben Blutserums sowohl art- als fraktionsspezifische Eigenschaften besitzen, ist eine Koexistenz zweier, voneinander bis zu einem gewissen Grade unabhängiger, die beiden Spezifitäten bedingenden Gruppen im Molekül der reinen Eiweißkörper anzunehmen. Die fraktionsspezifischen Antigene sind nicht durch das Aussalzen (oder anderweitige Zerlegungen) der Gesamtproteine der Blutsera künstlich erzeugt, sondern sind als solche im Vollserum vorhanden. Sensibilisierung mit fraktionsspezifischem *Euglobulin* oder mit fraktionsspezifischem Albumin machte Meerschweinchen gegen das zugehörige Vollserum überempfindlich, und die letalen Dosen Vollserum entsprechen im allgemeinen dem Gehalte des Vollserums an *Globulin* bzw. *Albumin*. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 258—62. 25/7. Basel, Hyg. Inst. der Univ.)

BORINSKI.

Naoshi Goto, *Experimentelle Untersuchung der inneren Sekretion des Ovariums durch Parabiosentiere*. Ein n. und ein kastriertes Rattenweibchen wurden durch Kölostomie vereinigt. Man sieht schon nach 2 Wochen Änderungen im Ovarium des n. Tieres, Hypertrophie, aber keine des Uterus. Später sieht man auch eigentümliche Veränderungen des Uterus. Nach Vereinigung zweier kastrierter Weibchen ist der Uterus dagegen atrophisch. Es geht also vom n. Tier eine unbekannte Substanz in den Kreislauf, die Ovarien- und Uteruswachstum beeinflusst. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 94. 124—28. 28/7. [14/3.] Tokio, Pharmakol. Inst.) MÜ.