

# Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 23.

9. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**M. E. Lambert**, *Die Hypothese von Prout über das Urelement*. Beschreibung der Wandlung der Proutschen Hypothese seit ihrer Aufstellung u. Gegenüberstellung mit den gegenwärtigen Ansichten über den Bau der Elemente (Verh. d. naturw. Ver. Karlsruhe 27. 67—83. 1922; N. Jahrb. f. Mineral 1925. I. 449. Ref. M. HENGLEIN.) ENSZLIN.

**Richard Swinne**, *Periodisches System und elektronenisomere Elemente*. Vf. bringt tabellar. die Elektronenverteilung des period. Systems, die auf BOHR, STONER u. SOMMERFELD fußend, gleichzeitig den physikal. Forschungsergebnissen Rechnung trägt u. den chem. Anforderungen genügt. Zweifelhaft bleibt immerhin die Elektronen- u. Quantenzahlzuordnung bei einzelnen Zwischenschalenelementen. Vf. nimmt „Elektronenisomerie“ an, u. diskutiert die energet. Verhältnisse ihrer B. (vgl. S. MEYER, Physikal. Ztschr. 26. 51; C. 1925. I. 1569). Es ist zu unterscheiden zwischen Isomeren, welche in einem therm.-statist. Gleichgewicht mit den Atomen im Normalzustande stehen, bei denen ein „ungehemmtes“ Gleichgewicht vorliegt, u. zwischen solchen, die als „gehemmte“ Gebilde zu bezeichnen wären, u. von denen der dem Gleichgewicht nicht entsprechende Anteil, dank dem viel zu großen Energieunterschied gegenüber den Atomen im Normalzustande in diese überzugehen bestrebt ist. Auch gewisse experimentelle Erfahrungen sprechen nach Vf. für die Existenz von Elektronenisomeren bei den Nebenfamilien, so die Resultate der magnet. Unterss. Fe-Dampf ist eine abgeschlossene Untergruppenbesetzung zuzuschreiben, im Gegensatz zu metall. Fe. Die Passivität, welche bei den Zwischenschalenelementen auftritt, deutet Vf. durch Annahme einer Oberflächenhaut, bestehend aus dem gleichen Metall mit etwas anders auf die Untergruppenverteilten Valenzelektronen u. deshalb abweichendem elektrochem. Potential, beeinflusbar durch Gase, chem. Agentien u. dergl. Auf die Rolle, welche gerade diese Elemente oder ihre Verbb. als Katalysatoren spielen, wird hingewiesen, u. wie auch die Färbung der Ionen der Nebenfamilielemente, auf Elektronenisomerisierung zurückgeführt. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 417—23. Berlin, Siemensstadt-Wernerwerk.) ULMANN.

**G. Grube** und **M. Staesche**, *Die Bestimmung chemischer Gleichgewichte zwischen verschiedenen Oxydationsstufen durch elektromotorische Messungen*. II. Mitt. Das Gleichgewicht zwischen zwei-, drei-, vier- und siebenwertigem Mangan in phosphorsaurer Lösung. (I. Mitt. vgl. GRUBE u. HUBERICH, Ztschr. f. Elektrochem. 29. 8; C. 1923. III. 279.) Das Potential der blanken Pt-Elektrode in an  $H_3PO_4$ , 37,8-n., an  $Mn^{II}$  u.  $Mn^{III}$  je 0,01-n. Lsg. beträgt (gegen  $H_2$ -Elektrode) bei  $12^\circ + 1,221$  V, an  $Mn^{II}$  u.  $Mn^{IV}$  je 0,01-n. Lsg.  $+ 1,526$  Volt. Die Änderung des Potentials in einer an  $Mn^{III}$  u.  $Mn^{IV}$  je 0,01-n. Lsg.  $+ 1,526$  Volt. Die Änderung des Potentials mit Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses  $Mn^{II}:Mn^{III}$  bezw.  $Mn^{III}:Mn^{IV}$  erfolgt gemäß der Nernstschen Formel. Man kann also die Gleichgewichtskonstante  $K = [Mn^{II}] \cdot [Mn^{III}] / [Mn^{IV}]^2$  ausrechnen u. daraus den Zerfallsgrad des Mangan-( $\beta$ )-phosphats. Er ergibt sich zu 0,30 in 45,0-n.  $H_3PO_4$ , zu 0,15 in 42,5-n.  $H_3PO_4$ , zu 0,024 in 40-n.  $H_3PO_4$ , zu 0,0035 in 37,5-n.  $H_3PO_4$ , zu 0,0033 in 35-n.  $H_3PO_4$ , zu 0,0089 in 32,5-n.  $H_3PO_4$ , zu 0,026 in 30,0-n.  $H_3PO_4$  ( $12^\circ$ , die Bruttokonz. von  $Mn: 0,02$  g-Atom/l.). Der Zerfallsgrad steigt bei Abnahme der Mn-Konz. an, sein Mini-

mum wird in an Mn 0,005-n. Lsg. zur 30-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  verschoben. Das Mangan-(3)- u. Mangan-(4)-phosphat wurden aus  $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2$  u.  $\text{KMnO}_4$  nach den Gleichungen  $4\text{Mn}^{\text{II}} + \text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow 5\text{Mn}^{\text{III}}$  u.  $3\text{Mn}^{\text{II}} + 2\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow 5\text{Mn}^{\text{IV}}$  dargestellt. — Verdünnte Mangan-(4)-phosphatlsgg. scheiden in mehreren Monaten quantitativ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus, der Gleichung  $4\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow 3\text{Mn}^{\text{III}} + \text{Mn}^{\text{VII}}$  gemäß. In an Mn u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  stärkeren Lsgg. stellt sich ein Gleichgewicht her. Seine Konstante wurde nach obigem Verf. ausgerechnet. Für den Zerfallsgrad von Mangan-(4)-phosphat ergab sich 0,0000038 in 45,0-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,0021 in 37,5-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,086 in 32,5-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,079 in 25,0-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,16 in 20-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (bei 12° u. Bruttokonz. von Mn gleich 0,01 g-Atom/l.). Das Potential  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$  ist in 45,0-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1,237, in 20-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1,475 V; das Potential  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{VII}}$  ist bezw. +1,668 u. +1,547 V gleich. Der Zerfallsgrad des Mangan-(4)-phosphats ist auch von der Bruttokonz. des Mn abhängig. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 362—71. Stuttgart.) BIKERMAN.

**F. H. Constable**, *Die Wirkung von Verdünnungsmitteln auf die Anfangsstadien einer katalytischen Reaktion.* Bei der Dehydrierung von Alkohol durch Kupfer wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Ggw. von W. herabgesetzt. Vf. bringt den Vorgang in eine mathemat. Fassung u. vergleicht die sich hieraus ergebenden Resultate mit der beobachteten Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Erfahrung ist gut. (Nature 116. 278 bis 279. Cambridge St. Johns Coll.) HANTKE.

**Richard C. Tolman**, *Der Mechanismus der chemischen Reaktion.* Vf. diskutiert die verschiedenen Mechanismen der chem. Aktivierung u. ihre Bedeutung für die chem. Rkk. Nur auf Grund der Strahlungstheorie lassen sich alle typ.-chem. Rkk. durch den gleichen Aktivierungsmechanismus erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1524—53. Pasadena [Cal.], Inst. of Technol.) JOSEPHY.

**C. Drucker**, *Molargewichtsbestimmung in gemischten Lösungsmitteln.* Durch Verss. an Gemischen Methylalkohol- $\text{CS}_2$  stellt Vf. fest, daß die Nernstsche Theorie der Ebullioskopie an Gemischen von Lösungsmm. in diesem Falle nicht gilt. Als Ursache wird die Veränderung der Dampfzus. erkannt, die je nach dem verwandten Zusatz, Diphenylamin, Azobenzol, Naphthalin, Acetanilid, Natriumjodid u. Harnstoff, verschiedene Größe u. verschiedene Richtung hat. Diese Veränderung der Dampfzus. steht in engem Zusammenhang mit dem Einflusse der Zusätze auf die Mischungstemp. Dieselbe verändert sich durch Zusätze in der Richtung zu demjenigen zusatzfreien Gemische hin, dessen Dampfmolesbruch der gleiche ist wie der der Lsg. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 409—12. Leipzig, Univ.) ULMANN.

**A. Th. van Urk**, *Über die Kohäsionskräfte von Flüssigkeiten.* Mathemat. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 351 bis 359.) K. WOLF.

**Ernst Cohen und H. R. Bruins**, *Piezochemische Studien. XXVII. Der Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit, Viscosität und äußerem Druck.* (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 441—52. — C. 1925. I. 462.) K. WOLF.

**Ernst Cohen und J. C. van den Bosch**, *Piezochemische Studien. XXVIII. Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck mittels elektrischer Widerstandsbestimmung.* (XXVII. vgl. vorst. Ref. vgl. auch COHEN, MOESVELD u. HELDERMAN, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 450; C. 1924. II. 1245.) Vf. beschreiben ein elektr. Verf., das die Löslichkeitsbest. bei hohen Drucken mit derselben Genauigkeit wie bei 1 at. Druck auszuführen gestattet, an Hand der Löslichkeitsbest. des Thallosulfats (aus metall. TI, KAHLBAUM-Berlin) bei Drucken zwischen 1—1500 Atm. u. 30,00°. Der Druckkoeffizient der Löslichkeit des Thallosulfats bei 30,00° ergibt sich bei 1 Atm. Druck zu 0,003 295% / Atm. Als Nachteile des Verf. wird angegeben, daß es sich nur bei Elektrolyten anwenden läßt u. daß es infolge der langen Zeit, die das Erreichen des Lösungsgleichgewichtes in An-

spruch nimmt, sehr zeitraubend ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 453—84. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) K. WOLF.

Cecil H. Desch, *Die Chemie der festen Stoffe*. Vf. weist hin auf die Bedeutung des festen Aggregatzustandes in der Metallurgie, der Baustoffchemie, der Keramik u. der Herst. u. Bearbeitung schwer schmelzender Metalle, wie z. B. Wolfram. Vf. spricht weiter kurz von Krystallbildung u. deren Wachstum. Zunächst der Keim, dann entsteht durch Auftreffen neuer Moll. eine ungeordnete Adsorptionsschicht, die sich dann erst in eine geordnete Schicht von mol. Dicke umwandelt, wenn genügend adsorbiert ist. Von besonderer Bedeutung für das Verh. fester Stoffe sind die Verunreinigungen, besonders wenn dieselben nur wenig oder begrenzt l. sind. Die sogenannten Ätzfiguren u. die Figuren, die man durch Krystalldeformation erhält, könnten einigen Aufschluß geben. Im folgenden werden die Diffusion im festen Zustande, die Stärke u. Stabilität der festen Stoffe u. ihre Erklärungen kurz gestreift. Die Unterss. TAMMANNs über die festen Lsgg., die Röntgenstrahlanalyse u. die Eigenschaften der Oberfläche werden erwähnt. (Chem. Trade Journ. 77. 266—68. Chemistry and Ind. 44. 907—13. 924—29.) HAASE.

J. Czoohralski, *Die Beziehungen der Metallographie zur physikalischen Forschung*. Vf. gibt eine geschichtliche Übersicht über die Beziehungen der Metallkunde zur Physik. Insbesondere wird die Erzeugung von *Einkristallen*, die inneren u. äußeren Fließerscheinungen der Metalle u. die Methodik der Röntgenanalyse näher erörtert. (Naturwissenschaften 13. 425—32. 455—64. Frankfurt a. M.) LÜDER.

Theodor Steinebach, *Über die Bestimmung der Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten von Steinsalz und Sylvin bei tiefen Temperaturen*. Elastizitätsmodul u. Torsionsmodul von Steinsalz u. Sylvin werden bei Zimmertemp. u. bei der Temp. der fl. Luft gemessen. Die für den absol. Nullpunkt extrapolierten Elastizitätsmoduln betragen in Richtung der Würfelnormalen für Steinsalz:  $E_{W \text{ abs.}} = 5,27 \cdot 10^{11}$ , für Sylvin:  $E_{W \text{ abs.}} = 4,71 \cdot 10^{11}$ , in Richtung der Rhombendodekaedernormalen für Steinsalz:  $E_{R \text{ abs.}} = 3,91 \cdot 10^{11}$ . Die entsprechenden Torsionsmoduln in Richtung der Würfelnormalen sind für Steinsalz:  $T_{W \text{ abs.}} = 1,41 \cdot 10^{11}$  u. für Sylvin:  $T_{W \text{ abs.}} = 0,695 \cdot 10^{11}$ . Die Temperaturkoeffizienten der Moduln sind nahezu temperaturunabhängig, was die Extrapolation auf den absol. Nullpunkt aus den gemessenen Werten berechtigt. Vf. weist darauf hin, das eben dieser Umstand das Vorgehen von SLATER (Physical Review [2] 23. 488; C. 1924. II. 147) rechtfertigt, der aus Messungen der Kompressibilität zwischen +30 u. +75° den Temp.-Koeffizienten bestimmt u. auf den absol. Nullpunkt extrapoliert. Die Genauigkeit der ermittelten Werte beträgt höchstens einige Prozent. (Ztschr. f. Physik 33. 664 bis 680.) STEINER.

M. Polanyi und G. Sachs, *Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkrystallen*. Es werden Durchbiegungs- u. Spannungsverss. an polierten u. an bei 600° geglühten Steinsalzstäbchen vorgenommen. Bei geglühten Steinsalzkrystallen liegt die Elastizitätsgrenze sicher unter 200 g/qmm, oberhalb dieses Wertes tritt eine bleibende Verformung ein. Die polierten Stäbchen zeigten die erste Verformung unterhalb 500 g/qmm. Die Gesamtformänderungen bis zum Bruch des Stäbchens sind bei den geglühten Steinsalzkrystallen größer. Die bleibend verformten Stäbchen zeigen elast. Hysteresis. Das Hookesche Gesetz ist nur für den aufsteigenden Ast der Hysteresisschleife erfüllt. Es sind also die elast. Formänderungen bei Belastung der Spannung proportional, bei Entlastung dagegen nicht. Löst man die Oberflächenschicht plast. gebogener Steinsalzstäbe durch W. ab, so treten Bewegungen auf, die das Vorhandensein von inneren Spannungen beweisen. (Ztschr. f. Physik 33. 692—705.) STEINER.

**F. Rinne**, *Studien über chemische Wirkungen an Krystallen. 8. Lösungs- und Wachstumserscheinungen am Borax.* Von **Rudolf Gräfe**. (7. vgl. Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 319; C. 1924. I. 154). Ätzverss. an Boraxkrystallen in dest. W. bei 17–18° in 40" Ätzfiguren, welche vollkommen der monoklin-holoedr. Symmetrie entsprechen. Ebenso lieferten Lösungsverss. an Kugeln u. Würfeln u. Wachstumsverss. an Kugeln diesen Symmetriegrad. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 76. 275–93.) ENSZLIN.

**Friedrich Rinne**, *Bemerkungen zu den experimentellen Erfahrungen von A. Geller über das Fließen natürlicher Salze und zu den von ihm und O. Mügge aus den gewonnenen Daten gezogenen Schlußfolgerungen.* Vf. kann sich den Auslegungen von O. MÜGGE (S. 1023) u. A. GELLER über die geolog. Deutung der von A. GELLER (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 414. 1924; C. 1925. I. 830) nicht anschließen, da die von letzterem benutzte Versuchsanordnung nicht den in der Natur vorkommenden Verhältnissen entspricht. Es wird das Fließen von Einzelkrystallen mit dem von Aggregaten, der Einfluß der Höhe des Probekörpers auf den Fließdruck u. der Einfluß der Zeit besprochen. Vf. glaubt, daß die Werte für die Fließdrucke etwa 100-mal zu hoch sind infolge der ungünstigen Anordnung der Apparatur (Ausflußöffnung). Dieselben stimmen auch nicht mit den von JOFFÉ (Ztschr. f. Physik 22. 286; C. 1924. I. 2853) erhaltenen überein. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 77. 25–35. Leipzig, Univ.) ENSZLIN.

**L. Ebert**, *Dielektrische Versuche über den Molekularzustand gelöster Stoffe, insbesondere von Säuren.* Es wurde die DE. der HCl- u. der HCl + A.-Lsgg. in Bzl. gemessen. Der Anteil von HCl an der Molekularpolarisation stimmt in Abwesenheit des A. mit der Molekularpolarisation des gasförmigen HCl überein; durch Auflsg. in Bzl. wird also keine Änderung hervorgerufen. Die Molekularpolarisationen von HCl u. A. bei gleichzeitigem Auflösen in Bzl. erscheinen bedeutend erhöht, was auf die B. von Oxoniumsalz  $[C_2H_5OH_2^+Cl^-]$  hinweist. In Medien kleiner DE. erhöhen die Salze die DE., weil sie durch Coulombsche Anziehung zu dipolartigen Gebilden gekuppelt sind. (Naturwissenschaften 13. 681–82. Kopenhagen.) BKM.

**Mary W. Porter**, *Ein Beitrag zum Studium der optischen Eigenschaften von Mischkrystallen.* Monokline Mischkrystalle aus *Ammonium-Magnesiumsulfat* u. *Ammonium-Magnesiumchromat* werden auf die Abhängigkeit ihrer opt. Eigenschaften von ihrer Zus. mit dem Polarisationsmikroskop u. dem Abbé'schen Refraktometer untersucht. Es werden die Veränderung des Krystallbaus mit der Zus. der Mischkrystalle u. die opt. Anomalien genau studiert. Eine Proportionalität zwischen Refraktationsindex u. Mischverhältnis wird nicht gefunden. Es wird weiterhin festgestellt, daß die Zus. der aus einer Lsg. sich abscheidenden Krystalle eine andere ist als die der Lsg. Die Konz.-Verhältnisse werden graph. dargestellt. — Dieselben Untersuchungen werden mit einem anderen Salzpaar, *Ammonium-Magnesiumchromat* u. *Rubidium-Magnesiumchromat* angestellt. Diese Mischkrystalle unterscheiden sich von den ersten dadurch, daß die auskrystallisierenden Salze dieselbe Zus. haben wie die Lsgg. Bei den Refraktationsindizes wird ein lineares Verhältnis zwischen Hauptrefraktationsindex u. der Zus. der Mischkrystalle gefunden. Die Refraktationsindizes der anderen Achsen zeigen eine andere, nicht lineare Abhängigkeit. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 78–98. Oxford, Somerville Coll.) HANTKE.

**Ryōsaburo Hara** und **Heima Sinozaki**, *Die katalytische Oxydation von Blausäure.* (Vgl. auch S. 1591.) Es wird die Oxydation von *Blausäure* bei verschiedenen Temp. untersucht. Einem Luftstrom wird ein bestimmter Prozentsatz HCN beigemischt, das Gasgemisch in einem Ofen bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit erhitzt u. das Endgas analysiert. Als Katalysator befindet sich ein Pt-Netz im Ofen. Durch Variation aller Bedingungen (Gasgeschwindigkeit 20–1120 ccm/min/qcm, Temp. 400–1000°, HCN-Konz. 2–40%) kommen die Vff. zu folgenden Ergebnissen.

Die Oxydation der Blausäure zu NO beginnt bei 450—500°; dieser Punkt ist fast unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Bei über 800° beginnt die Ausbeute an NO zu fallen, in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Gasstromes. Je größer diese ist, bei desto höheren Temp. beginnt der Abfall der NO-Ausbeute. Der Abfall wird dadurch erklärt, daß HCN bei hoher Temp. zu N<sub>2</sub> verbrannt wird. Die Isothermen für NO-Ausbeute — log Gasgeschwindigkeit sind innerhalb des Temperaturgebietes 500—800° gerade Linien. Bei den Isothermen oberhalb 850° treten Unregelmäßigkeiten auf, die durch N<sub>2</sub>-Bildung zu erklären sind. — Bei der Variation der HCN-Konz. im Gasstrom zeigt sich, daß Konz. von 4—8% bei genügenden Temp. (ca. 700°) ca. 90% Ausbeute ergeben. Höhere Konz. als 8% vermindern die Ausbeute enorm. Bei 15% HCN beträgt die Ausbeute weniger als 10% NO. Bei 30% HCN bestehen die Reaktionsprodd. zum größten Teil aus Cyanursäure, H<sub>3</sub>C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, u. Cyamelid, (HCNO)<sub>n</sub>. — Es werden verschiedene Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes diskutiert. Als Reaktionsschema wird die Gleichung:  $2\text{HCN} + 5\text{O} = 2\text{NO} + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 138100 \text{ cal}$  aufgestellt, die unter Berücksichtigung der bei ungenügender Oxydation auftretenden Reaktionsprodd. die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die katalyt. Oxydation von NH<sub>3</sub> wird in Parallele zu der untersuchten Rk. gestellt. (The technology reports of the Tôhoku imp. univ. 5. 71—113. Kôgakushi.)

HANTKE.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**J. Franck**, *Quantenchemische Probleme chemischer Reaktionen*. Vortrag über die Bohrsche Theorie, photochem. Rkk., Chemiluminescenz, Notwendigkeit der Dreierstöße bei der Molekülbildung aus Atomen, weil die Energie des aus den Atomen primär entstandenen Gebildes nicht der quantenmäßig geregelten Energie des stabilen Mol. entsprechen u. weil der Energieüberschuß weder durch Strahlung abgegeben noch in kinet. Energie umgewandelt werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 350—57. Göttingen.)

BIKERMAN.

**B. K. Chaturvedi**, *Über eine ernstliche Schwierigkeit in der Bestimmung der Zahl der vom Bohrschen Atom ausgestrahlten Schwingungen*. Nach der ursprünglichen Bohrschen Theorie sendet das Elektron eines Atoms nur während des Sprunges von einer höheren Quantenbahn auf eine niedrigere Strahlung aus. Vf. berechnet die Zeitdauer des Sprunges u. die sich daraus ergebende Anzahl von Schwingungen des ausgestrahlten monochromat. Lichtes. Ihre Zahl ist so klein, daß sie im allgemeinen nicht ausreicht, um der Strahlung einen monochromat. Charakter zu verleihen u. bleibt weit hinter der von MICHELSON experimentell ermittelten Zahl von kohärenten Schwingungen zurück, die von einer Lichtquelle ausgesandt werden. (Ztschr. f. Physik 33. 660—63.)

STEINER.

**Otto Stern**, *Über das Gleichgewicht zwischen Materie und Strahlung*. Vf. versucht die Gesetze der Thermodynamik auf die Umwandlung von Materie in Strahlung anzuwenden, bei Annahme, daß der Prozeß reversibel verlaufe. Es ergibt sich, daß bei ca. 100 Millionen Grad sich 1 Elektron im ccm im Gleichgewicht befindet; für H-Kerne müssen die Temp. noch sehr viel höher sein. Die aus der Berechnung zu ziehenden Folgerungen befriedigen nicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 448—49. Hamburg.)

ULMANN.

**Hawksworth Collins**, *Die Struktur des Zinks*. Vf. berechnet aus relativen Voll-, Bildungs- u. Neutralisationswärmern, daß dem Zn die atomare Zus. K, C, N zukommt. (Chem. News 131. 145—49. Cambridge.)

JOSEPHY.

**O. Hönigschmid und E. Zintl**, *Über das Atomgewicht des von A. Miethe und H. Stammreich aus Quecksilber gewonnenen Goldes*. Vf. berichten über die Anwendung der potentiometr. Titration des Au (vgl. ZINTL u. RAUCH S. 2013) zur At.-Gew.-Best. des von MIETHE u. STAMMREICH aus Hg gewonnenen Goldes; die

Ergebnisse der Arbeit sind bereits nach Naturwissenschaften 13. 644 (S. 1507) wiedergegeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 262—65. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

JOSEPHY.

**A. Gaschler**, *Die Umwandlung von Uran in Uran X*. Im Anschluß an frühere Verss. über Umwandlung von Hg in Au (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 666; C. 1924. II. 1661) unterwarf Vf. Uranoxyd der stoßweisen Einw. hochgespannter Ströme u. erhielt eine Zunahme der Radioaktivität. Diese betrug an der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlenintensität gemessen 1,4—20mal mehr als die des mit seinen Zerfallprodd. im Gleichgewicht stehenden Uranoxyds. Sie stieg proportional der verwendeten Energie u. der Zeit an. Die Apparatur bestand aus einem engen Rohr aus geschmolzenem Quarz in vertikaler Stellung, in dem die untere der beiden Wolframelektroden ganz von Hg bedeckt war. Auf der Oberfläche des Hg war eine verhältnismäßig dünne Schicht von Uranoxyd. Der für den Funken zu durchschlagende Raum zwischen der W- u. der Hg-Uranoxydelektrode betrug etwa 15 cm, die Intensität der Entladung 0,3—0,4 Amp. Nach 30 Stdn. wiederholter elektr. Entladungen konnte verhältnismäßig starke u. zunehmende Radioaktivität festgestellt werden. Wurde die behandelte Quarzröhre auf eine photograph. Platte gelegt, so trat nach 6 Stdn. Schwärzung auf. — Der Inhalt der Quarzröhre wurde in HNO<sub>3</sub> gel. u. nach allen bekannten Methoden das entstandene UX vom unveränderten U getrennt. Das Umwandlungsprod. zeigte die Halbwertszeit des UX.

Bessere Ergebnisse lieferte die Versuchsanordnung nach NAGAOKA (S. 1249), nach der schon nach  $\frac{1}{2}$  Stde. die Entstehung von verhältnismäßig großen Mengen von UX gezeigt werden kann. Hierbei gingen die elektr. Stromstöße zwischen einem dickwandigen Quarz- oder Porzellangefäß zwischen einer W-Spitze u. Hg, das mit einer dünnen Schicht von Vaseline u. Uranoxyd bedeckt war. Der Überzug hat einen so hohen elektr. Widerstand, daß der Elektrodenzwischenraum zur Erzielung von Funken bedeutend verringert werden muß. Das Verf. bietet den Vorteil der Energiekonz. auf sehr kleinem Raum. (Nature 116. 396—97. Berlin W 30.)

BEHRLE.

**E. H. Boomer**, *Versuche über die chemische Aktivität des Heliums*. Durch intensives Elektronenbombardement von He bei niedrigen Drucken in Ggw. eines erhitzten W-Fadens erhält Vf. eine Verb. Hc<sub>2</sub>W, was durch zwei verschiedene Analysenmethoden sicher gestellt wird. Vf. arbeitet mit einem Strom von 1000 V. u. 5 Milliampere u. gibt die genaueren Bedingungen, unter denen die B. von WHe<sub>2</sub> stattfindet, an. Diese Substanz ist bei gewöhnlicher Temp. beständig, im Gegensatz zu anderen Verb. des He, die Vf. ebenfalls erhalten zu haben glaubt. Es sind dies die Helide des Hg, J, P u. S, welche nur bei der Temp. der fl. Luft stabil sind. Der Theorie des Vfs. zufolge ist das reagierende He das metastabile, das in seinen Eigenschaften dem Wasserstoff ähnelt. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. 198—205.)

HANTKE.

**G. Joos**, *Quecksilberhelid*. Vf. sucht die Verss. von MANLEY (Nature 114. 861. 115. 337. 947; C. 1925. I. 826. 1968. II. 906) über die B. von Quecksilberheliden im Glimmlicht daraus zu erklären, daß angeregte metastabile He-Atome entstehen. Durch Elektronenstoß kann He in den energiereichen 2s-Zustand überführt werden, dem eine relativ lange Lebensdauer zukommt. Dieses (He)<sub>2s</sub> ähnelt mehr einem H- oder Li-Atom als einem Edelgas. Das Quecksilberhelid dürfte nun dadurch zustande kommen, daß ein angeregtes (He)<sub>2s</sub>-Atom mit einem (Hg)<sub>2p,3</sub>-Atom zusammentrifft. Ein Zusammenstoß mit einem (He)<sub>1s</sub>-Atom ist auch möglich, doch unwahrscheinlich, daß sich daraus das Helid bildet. Denn die von MANLEY beobachtete Zunahme des Brechungsindex spricht für die Mitwirkung des (He)<sub>2s</sub>. Die Helide müssen sehr energiereich sein, denn die gemessenen Anregungsspannungen

ergeben für die Rk.  $(\text{Hg})_{2p3} + (\text{He})_{2s} - (\text{Hg})_{1s} - (\text{He})_{1s} = 4,66 + 19,75$  Voltelektronen, was einer Reaktionswärme von 561 000 cal/Mol. entspricht. Die Berücksichtigung der Deformationsarbeit ändert an der Größenordnung nichts. Rein therm. können diese Rkk. nie eingeleitet werden, da nach dem Boltzmannschen Prinzip das Verhältnis der He-Atome in beiden Zuständen:

$$\frac{(\text{He})_{2s}}{(\text{He})_{1s}} = e^{\frac{-\epsilon V}{kT}} = e^{\frac{-229\,000}{T}}$$

ist. Unter  $100\,000^\circ$  kann aber keine merkliche Konz. von  $(\text{He})_{2s}$  auf therm. Weg erreicht werden, wenn nicht durch Entladungen die Vorbedingungen geschaffen werden. (Naturwissenschaften 13. 697—98. Jena, Physikal. Inst.) BECKER-ROSE.

**R. W. Riding und E. C. C. Baly**, *Das Auftreten von Helium und Neon in Vakuumröhren*. Es wird festgestellt, daß in einer Entladungsröhre durch Elektronenbombardement, wenn die Antikathode mit einer Nitridschicht bedeckt ist,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$  u.  $\text{Ne}$  entstehen. Vf. benutzten als Antikathode ein Al-Blech (später eine Mg-Antikathode), das mit einer dünnen Schicht  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  versehen ist. Die Verss. geschahen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre erfolglos, mit Erfolg in  $\text{O}_2$ . Die elektr. Entladung dauerte 90—100 Stdn. In Abwesenheit der Nitridschicht bildeten sich die Edelgase nicht, die übrigens von den Elektroden u. der Glaswandung leicht okkludiert wurden. Vf. schließen aus ihren Verss., die die Arbeiten von COLLIE, PATTERSON u. MASSON (Journ. Chem. Soc. London 103. 419; C. 1913. I. 2012 u. Proc. Royal Soc. London Serie A 91. 30; C. 1915. I. 77) bestätigen, daß das  $N$ -Atom durch Kathodenstrahlen in  $\text{H}_2$  u.  $\text{He}$  zertrümmert wird. Die B. von  $\text{Ne}$  kommt vermutlich dadurch zustande, daß es aus den hochaktivierten He-Atomen synthetisiert wird. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. 186—93.) HANTKE.

**N. Seljakow und A. Krasnikow**, *Ein neues  $K_{\beta}$ -Dublett der Elemente Mn und Cr*. Es ist gelungen, das in der K-Serie bei  $K_{\beta}$ , liegende Dublett für die Elemente  $\text{Mn}$  u.  $\text{Cr}$  vollständig zu trennen. Bei  $\text{Fe}$  läßt sich keine meßbare Trennung erreichen, wenn auch eine Andeutung vorhanden war. Von den beiden Wellenlängen  $K_{\beta'}$  u.  $K_{\beta_1}$  (Bezeichnung nach SIEGBAHN) des Dubletts wird  $K_{\beta'}$  folgendermaßen angegeben:  $\text{Mn}$ ,  $\lambda_{\beta'}$  = 1910,24 X.-E.;  $\text{Cr}$ ,  $\lambda_{\beta'}$  = 2085,01 X.-E. Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien des Dubletts ist bei  $\text{Mn}$ :  $K_{\beta_1}:K_{\beta'}$  = 2 : 1. (Ztschr. f. Physik 33. 601—05.) STEINER.

**P. Jordan**, *Bemerkungen zur Theorie der Atomstruktur*. Im Anschluß an Arbeiten von PAULI (Ztschr. f. Physik 31. 765; C. 1925. I. 2358) u. HEISENBERG (S. 1255), die eine Theorie der Multiplettstruktur u. der Zeemaneffekte in engem Anschluß an die Stonersche Form des period. Systems entwickeln, wird eine Zuordnung der einzelnen Spektraltermine in den Spektren 1. Stufe zu den verschiedenen Einstellungskombinationen der Valenzelektronen vorgeschlagen, die zu wesentlich bestimmteren Aussagen gelangt als sie bisher möglich waren. (Ztschr. f. Physik 33. 563—70.) STEINER.

**R. Mecke**, *Zum Wesen der Dublettstruktur einer Klasse von Bandenspektren*. (Vgl. S. 1928.) Vf. weist nach, daß die von LANDÉ abgeleitete Formel für die Proportionalität der Aufspaltungen der Dubletterme bei den Alkalimetallen auch für die Erdalkalihalogenide gilt. In den Fällen, wo das Alkalielement gerade zwischen den beiden andern Elementen steht, ist das Verhältnis der Dublett-aufspaltung konstant:  $\text{CaCl/K}$  = 1,32;  $\text{SrBr/Rb}$  = 1,35;  $\text{BaJ/Cs}$  = 1,36. Unter der Annahme, daß die Rydbergterme angewandt werden können, sind die angenäherten Werte für die effektive Ordnungs- u. Quantenzahl berechnet. Ähnliche Konstanz besteht auch bei den Erdalkalifluoriden. (Naturwissenschaften 13. 755 bis 756. Bonn, Univ.) JOSEPHY.

**T. Bouma**, *Intensitätsverhältnisse einiger Interkombinationslinien*. Die Intensität der Interkombinationslinien von  $Hg\ 1P - n d_3$ ,  $1P - n d_2$ ,  $1P - n D$  wurden gemessen u. mit benachbarten Singulettlinien verglichen. Die Interkombinationslinien zeigen mit zunehmender Laufzahl  $n$  eine schnellere Intensitätsabnahme als die Singulettlinien. (Ztschr. f. Physik 33. 658—59.) STEINER.

**H. Hönl und F. London**, *Über die Intensitäten der Bandenlinien*. Vf. leiten Intensitätsgesetze für die Bandenlinien mit Nullzweig ab. (Naturwissenschaften 13. 756. Ztschr. f. Physik 33. 803—09. München, Univ.) JOSEPHY.

**E. Back**, *Regelwidrige Zeemaneffekte von Multipletts. I. Stufe*. Es wird der Zeemaneffekt an den von RUSSELL u. SAUNDERS (Astrophys. Journ. 61. 38; C. 1925. I. 2209) nachgewiesenen „neuen Termen“ des *Ca* experimentell untersucht. Die Analyse der Messungen ergibt, daß sich die neuen Terme im Magnetfeld gegenüber den Gesetzmäßigkeiten der alten Terme regelwidrig verhalten. 1. folgen einige Terme nicht der Landéschen Aufspaltungsformel, vielmehr liegt nur eine partielle Gültigkeit vor, während sie nach den bisherigen Erfahrungen entweder ganz (Multipletts I. Stufe) oder garnicht (Multipletts höherer Stufe) zutrifft. 2. wird das Auswahlprinzip  $m' = m \pm 0$  oder 1 ( $m$  äquatoriale Quantenzahl) in der Weise durchbrochen, daß gewisse nach diesem Prinzip erlaubte Übergänge verboten sind. Dem entspricht ein Ausfall von Zeemankomponenten in gewissen Termkombinationen. Diesem Tatbestand wird durch ein zusätzliches Übergangsverbot Rechnung getragen. Mit diesen beiden Regelwidrigkeiten ist weiterhin eine Abweichung in der Intervallregel verbunden. (Ztschr. f. Physik 33. 579—600.) STEINER.

**Raymond T. Birge**, *Weitere Spektren, verbunden mit Kohlenstoff*. Bemerkung zu der Arbeit von JOHNSON (S. 889) unter Hinweis auf die frühere Notiz des Vfs. (vgl. S. 2045). (Nature 116. 207.) BECKER.

**Frank R. Weston**, *Die Flammenspektren von Kohlenoxyd und Wassergas. I*. Es werden die Flammenspektren von reinem  $CO$  u. von Mischungen von  $CO$  u.  $H_2$  untersucht. Der äußerste ultraviolette Teil des kontinuierlichen  $CO$ -Spektrums wird mit zunehmender  $H_2$ -Konz. verkürzt, allmählich wird das charakteristische kontinuierliche u. Bandenspektrum des  $CO$  gänzlich ausgelöscht u. die Wasserbanden treten deutlich hervor. Weiterhin werden die Spektren der  $CO$ -Flamme in verschiedenen Gasen (Luft,  $O_2 + 4Ar$ ,  $O_2$  getrocknet, ungetrocknet u. mit 6%  $O_3$  versetzt, Stickoxyd) bei Atmosphärendruck beobachtet. In feuchtem  $O_2$  werden Aufnahmen des  $CO$ -Spektrums bei Drucken zwischen 765 u. 61 mm gemacht. Dabei wird mit vermindertem Druck das Bandenspektrum immer deutlicher, während die Intensität des kontinuierlichen Spektrums abnimmt. Die Wasserdampflinien treten überall auf. — Das Bandenspektrum von in Luft brennendem  $CO$  wurde von A. Fowler ausgemessen u. ist in der Arbeit in Tabellenform angegeben. — Über den Verbrennungsprozeß wird gesagt, daß einerseits eine direkte Rk. zwischen  $CO$  u.  $O_2$  stattfindet, die das kontinuierliche u. Bandenspektrum des  $CO$  u. die blaue Farbe der Flamme hervorruft. Andererseits reagiert auch  $CO$  u.  $H_2O$  miteinander, woher die Wasserdampflinien im Spektrum herrühren. Der Grund dafür, daß das kontinuierliche  $CO$ -Spektrum überhaupt auftritt, wird in der Rk. zwischen  $O_2$  u.  $CO$  vermutet. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 109. 176—86.) HANTKE.

**P. H. van Cittert**, *Zur Messung der Feinstruktur der Wasserstofflinien mit der Lummer-Gehrcke-Platte*. Theoret. Betrachtungen über Messungen von Abständen u. Intensitäten von Spektrallinien mit u. ohne die Lummer-Gehrckeplatte, aus denen Vf. schließt, daß alle Messungen GEHRCKES u. LAUES von  $H_\alpha$  mit der L.-G.-Platte zu kleine Abstände ergeben haben, weil nicht alle positiven Korrekturen, welche notwendig sind, berücksichtigt wurden. Eine Entscheidung über die Richtigkeit der Theorie von SOMMERFELD ist also auf Grund dieser Messungen nicht möglich. Mit dem Interferometer von FABRY u. PEROT lassen sich exakte Messungen aus-

führen, wenn die erhaltene Schwärzungskurve in eine Intensitätskurve umgesetzt u. diese dann weiter umgerechnet wird. (Ann. d. Physik [4] 77. 372—80. Utrecht. Univ.) ULMANN.

F. W. Oudt, *Messung der Intensitätsverhältnisse von Dubletten von Alkalimetallen in der Hauptserie*. Es werden Messungen der Intensitätsverhältnisse von Rb- u. Cs-Dubletts in der Hauptserie ausgeführt. Das Verhältnis der Rb-Dubletts beträgt in der Bunsenflamme  $4215 \text{ \AA} : 4202 \text{ \AA} = 1 : 2$ . Die Messung des zweiten Cs-Dubletts in dem Leuchtgas-Luftgebläse liefert schwankende Werte, im Bogen erhält man für das Intensitätsverhältnis  $4593 \text{ \AA} : 4555 \text{ \AA} = 1 : 2$ . Mit Berücksichtigung der Messung von FERICHS (Ztschr. f. Physik 31. 305; C. 1925. I. 1946) am K-Dublett scheint es sicher zu sein, daß allgemein das Intensitätsverhältnis der Dubletts in der Hauptserie der Alkalimetalle  $1 : 2$  ist. (Ztschr. f. Physik 33. 656—57.) STEINER.

S. Barratt, *Die Absorptionsspektren von gemischten Metalldämpfen*. II. *Die Spektren von flüchtigen Verbindungen zwischen Magnesium und den Alkalimetallen*. (I. vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A 105. 221; C. 1925. I. 615.) Mg u. Alkalimetalle werden zusammen zum Sieden erhitzt u. die Metalldämpfe in H<sub>2</sub>- u. Ar-Atmosphäre auf ihre Spektren untersucht. Beim Mg-Na-Spektrum findet Vf. eine Bande bei  $5240,8 \text{ \AA}$ , die weder dem Mg- noch dem Na-Spektrum angehört u. schon von LIVEING u. DEWAR (Proc. Royal Soc. London 27. 350 [1878]) beobachtet wurde. Mg-K-Dampf hat drei Banden bei  $6549,7 \text{ \AA}$ ,  $4611,6 \text{ \AA}$  u.  $5150,4 \text{ \AA}$ , zwei andere Banden, die (l. c.) erwähnt wurden, sind nicht festzustellen. Im Mg-Rb-Spektrum findet Vf. im Sichtbaren eine Absorptionsbande, die dem Rb angehört, aber bisher noch nicht beschrieben ist, u. eine andere bei  $4728,1 \text{ \AA}$ , die nur in Ggw. von Mg-Dampf auftritt. Das Mg-Cs-Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden bei  $5706 \text{ \AA}$  u.  $4839,2 \text{ \AA}$ . — Aus dem Auftreten der beschriebenen Absorptionsbanden schließt Vf., daß im dampfförmigen Zustand zwischen den Alkalien u. dem Mg Verb. entstehen, deren Zus. aber nicht ermittelt werden konnte. Da die Banden sowohl in H<sub>2</sub>- als auch Ar-Atmosphäre auftreten, glaubt Vf., daß Ggw. von H<sub>2</sub> zum Entstehen der Alkali-Mg-Verb. nicht erforderlich ist. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. 194—97. London, Univ. Coll.) HANTKE.

K. Bechert und L. A. Sommer, *Über das Bogenspektrum des Nickels*. Ni hat ungeradzahlige Struktur. Der Grundterm des Spektrums ist ein  $f$ -Term des Triplettsystems. Alle Terme sind verkehrt; das magnet. Moment im Grundzustand beträgt 5 Bohrsche Magnetonen. Auch in Einfachliniensystemen können „gestrichene“ neben „ungestrichenen“ Termen vorkommen. Sämtliche eingeordnete Ni-Linien werden gebracht. (Ann. der Physik [4] 77. 351—71. München, Univ.) ULMANN.

E. Gross und A. Terenin, *Die Feinstruktur von optisch angeregten Spektrallinien*. Das durch die Strahlung einer Quecksilberlampe angeregte Linienpektrum von Hg-Dampf zeigt eine bedeutend einfachere Struktur als gewöhnlich, indem einige der bekannten komplexen Hg-Linien sich nur in wenige Komponenten auflösen lassen. Die Abwesenheit einiger dieser Satelliten wird so gedeutet, daß diese nicht auf Isotope zurückzuführen sind. (Nature 116. 280. Leningrad, Opt. Inst.) HANTKE.

Léon Bloch und Eugène Bloch, *Neue Untersuchungen über einige Funkenpektren im Schumanngebiet*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 1396; 180. 133; C. 1925. I. 1386. 2286.) Eine Zusammenstellung der von Vf. bisher veröffentlichten Arbeiten über Fe, Ni, Co, W, Mn, Cr, Cu, Ag, Au u. Pt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 105—20. 154—65.) K. WOLF.

R. Ladenburg und H. Kopfermann, *Die anomale elektrische Doppelbrechung des Natriumdampfes*. Vf. haben die elektr. Doppelbrechung des Na-Dampfes für Wellenlängen der unmittelbaren Umgebung der D<sub>2</sub>-Linie ( $\lambda_0 \pm \frac{1}{10} \text{ \AA}$ ) aufgefunden;

an der  $D_1$ -Linie ist sie in Übereinstimmung mit andersartigen Verss. LADENBURGS nicht zu erkennen u. sicher kleiner als  $1/10$  des Effektes an der  $D_2$ -Linie. Die quantitative Messung der Doppelbrechung u. des daraus berechneten Unterschiedes der elektr. Verschiebung der beiden Komponenten der  $D_2$ -Linie erlaubt, im Anschluß an theoret. Überlegungen von KRAMERS die elektr. Aufspaltung der Niveaus der p- u. s-Terme des Na, aus denen die D-Linien entstehen, abzuleiten. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1925. 420—24. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) JOSEPHY.

**Karl F. Lindman**, *Einige neue Versuche über die durch tetraedrische Molekülmodelle erzeugte Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen*. Vf. zeigt, daß mit isotropen, aktiven Modellsystemen ausgeführte Verss. die früher (Acta. Acad. Aboensis Mathematica et Physica 3; C. 1925. I. 2288) an einzelnen Molekülmodellen erhaltenen Resultate quantitativ bestätigen. (Ann. der Physik [4] 77. 337—50. Åbo, Akad.) ULMANN.

**H. Zocher und K. Coper**, *Über die Erzeugung optischer Aktivität an Silber durch zirkular polarisiertes Licht*. Den Vf. ist es gelungen, bei Silberchloridschichten durch Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht zirkulare opt. Asymmetrie zu erzeugen, diese besteht sowohl in einer opt. Aktivität, d. h. in einer verschiedenen Brechung verschieden zirkularen Lichtes, die an einer Drehung der Schwingungsrichtung erkannt wird, als in einem zirkularen Dichroismus oder Cotton-Effekt, d. h. einer verschiedenen Absorption verschieden zirkularen Lichtes. Die Verss. sind genau beschrieben u. die Erscheinung wird durch die Anordnungen des metall. Ag in der AgCl-Schicht erklärt, indem auch Anordnungen vorhanden sind, die Rechts- bzw. Linksschrauben darstellen. Ferner deuten Vf. auf einen Zusammenhang der zirkularen Asymmetrie molekularer Komplexe mit der chem. Asymmetrie der Flora u. Fauna hin. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1925. 426—31. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) JOSEPHY.

**K. R. Ramanathan**, *Die Struktur des Benzols und cyclo-Hexans und ihre optische Anisotropie*. (Vgl. auch S. 131.) Aus Verss. über die Depolarisation des Lichtes in Benzol- u. cyclo-Hexandämpfen werden Schlüsse über die räumliche Struktur der Moleküle dieser Körper gezogen. (Nature 116. 279—80. Rangoon, Physics Dep. Univ. Coll.) HANTKE.

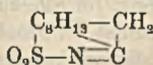
**Evan Matthew Richards und Thomas Martin Lowry**, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. XVII.  $\beta$ - und  $\pi$ -Sulfonsäurederivate des Camphers. (XVI. vgl. FAULKNER u. LOWRY, S. 718). In Übereinstimmung mit den früheren Unterss. dieser Reihe, nach denen eine einfache Formel, die nur einen Niederfrequenzterm enthält, genügt, um die Rotation von  $\pi$ -Derivv. des Camphers auszudrücken, stimmen auch beim  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -ammoniumsulfonat,  $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2 \cdot ONH_4$ , die experimentell (in W.) gemessenen Werte mit denen überein, die nach der Gleichung  $\alpha = 22,015/(\lambda^2 - 0,09668)$  erhalten werden. Die Dispersionskonstante  $\lambda_0^2 = 0,09668$  ( $\lambda = 0,3109$ ) hat die für die Ketogruppe niedrige Frequenz. Das gleiche wurde beobachtet bei dem  $\alpha$ -Chlorcampher- $\pi$ -ammoniumsulfonat,  $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2 \cdot ONH_4$ , dessen Rotationsdispersion durch die Gleichung:

$$\alpha = 17,677/(\lambda^2 - 0,09946)$$

ausgedrückt ist, von der sich der Wert  $\lambda_0 = 3154 \text{ \AA}$ . ableitet (sichtbare u. photograph. Beobachtungsregion). Für  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonsäureäthylchloramid,  $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_2H_5$  u.  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonsäuredichloramid,  $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2 \cdot NCl_2$ , wurden analog die Werte der Dispersionskonstanten ermittelt zu  $\lambda_0^2 = 0,09969$  ( $\lambda = 3157 \text{ \AA}$ .) bzw.  $\lambda_0^2 = 0,10719$  ( $\lambda_0 = 3200$ ). Die Dispersion eines isomorphen Gemisches der stereoisomeren  $\alpha, \alpha'$ -Brom-chlorcampher- $\pi$ -sulfonamide,  $C_{10}H_{13}ClBrO \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , erwies sich als komplex. — Es zeigt sich auch hier wieder bei den  $\pi$ -Derivv. wie früher bei den einfachen Br-Derivv. ein starkes Vor-

herrschen der Niederfrequenzterm, der gegenüber der Hochfrequenzterm vernachlässigt werden kann.

Die  $\beta$ -Derivv. dahingegen veranlassen eine Schwächung der Rotation, so ist z. B. die opt. Drehung der Reychlerschen *Camphersulfonsäure*,  $C_{10}H_{16}O \cdot SO_2 \cdot OH$  in W.  $[\alpha]_{5461} = +30,4^\circ$ ,  $[M]_{5461} = +70,7^\circ$  klein gegenüber derjenigen von Campher  $[\alpha]_{5461} = +52,34^\circ$ ,  $[M]_{5461} = +79,7^\circ$ . Die Dispersion der Säure ist deutlich komplex u. ähnelt in dieser Hinsicht dem Campher selbst. Ungünstig war der Vers., aus einer Gleichung die Rotationswerte herzuleiten, denn die beobachteten Werte waren fast doppelt so groß wie die errechneten spezif. Werte. — Die  $\alpha$ -Derivv. der Reychlerschen  $\beta$ -Sulfonsäure zeigen höhere Rotationen als die Mutterverb.  $\alpha$ -Chlorcampher- $\beta$ -kaliumsulfonat,  $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2 \cdot OK$   $[\alpha]_{5461} = +77,4^\circ$ ,  $[M]_{5461} = +236^\circ$  u.  $\alpha$ -Bromcampher- $\beta$ -kaliumsulfonat,  $C_{10}H_{14} \cdot BrO \cdot SO_2 \cdot OK$ ,  $[\alpha]_{5461} = +111,3^\circ$ ,  $[M]_{5461} = +389^\circ$  (also höher als Campher). Die Dispersionen dieser beiden Salze sind komplex, aber normal. — Das Sulfonamid der Reychlerschen Säure,  $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , ist fast inakt.,  $[\alpha]_{5461} = +0,4^\circ$ . Das Anhydroamid der Reychlerschen Säure (nebenst.) zeigt eine Rotation ( $[\alpha]_{5461} = -35,9^\circ$ ,  $[M]_{5461} = -76,5$ ) derselben Größenordnung als die Stammverb. aber von umgekehrtem Vorzeichen. Durch den Ersatz der Keton-Doppelbindung des Camphers durch ein



Imidokettenglied im geschlossenen Ring wird der Niederfrequenzterm in der Dispersionsgleichung derart verkleinert, daß er zu vernachlässigen ist. — Beim Vergleich der Rotationsdispersion u. der Absorption wird wie in früheren Fällen eine Diskrepanz von nahezu 100 Å. zwischen den Wellenlängen der entsprechenden Reihen beobachtet. In 8 Tabellen des Originals werden genaue Daten mitgeteilt u. anschließend die experimentellen Daten ausführlich besprochen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1503—14. Cambridge, Univ.)

HORST.

F. Vlès und E. Vellingier, *Über das Drehungsvermögen organischer Verbindungen in Funktion des  $pH$ : Weinsäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 841—45. — C. 1925. I. 2359.)

LINDENBAUM.

Felix Schmieder, *Über die Ökonomiekoeffizienten der Phosphore*. Vf. gibt auf Grund der Differentialgleichung der Anklingung von LENARD eine neue Methode zur Best. des Ökonomiekoeffizienten der Phosphoreszenz (oder Fluoreszenz) an. Der „Ök“ ist das Verhältnis der Energie des ausgestrahlten Lichtes zur Energie des zur Erregung verbrauchten Lichtes. Die Messungen der  $\alpha$ -Banden von  $CaBi$ ,  $ZnCu$  u.  $CaCu$  mit den erregenden Wellenlängen von 365 u. 435  $\mu\mu$  werden tabellar. u. graph. gebracht. Sie zeigen, daß der Lichtenergieumsatz in Phosphoren vollkommen durch die Größe der wirkenden Lichtquanten bestimmt ist; für je ein absorbiertes Lichtquant erscheint ein emittiertes. Die Vorstellung vom „therm. Überschub“ gewinnt durch die Unterss. vom Vf. eine neue Stütze. (Ann. der Physik [4] 77. 381—416. Heidelberg, Univ.)

ULMANN.

## A<sub>2</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Norbert Kühnl und Wolfgang Pauli, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie*. XIV. *Konstitution und Stabilität von Eisenoxysolen*. IV. (XII. vgl. PAULI u. ROGAN, Kolloid-Ztschr. 35. 131; C. 1924. II. 2517.) Vff. untersuchen die physikal.-chem. Eigenschaften von peptoiden (durch Peptisation von  $Fe(OH)_3$  mit  $FeCl_3$  hergestellten)  $Fe_2O_3$ -Solen, um durch Vergleich mit früheren Ergebnissen an hydrolytoiden  $Fe_2O_3$ -Solen Einblick in die topochem. Anordnung der Molekeln u. Komplexe im Solteilchen zu gewinnen. Mit  $NH_3$  gefülltes u. völlig Cl-frei gewaschenes  $Fe(OH)_3$  wurde durch tagelanges Kochen mit 10%<sub>ig</sub>  $FeCl_3$ -Lsg. peptisiert, der Dialyse unterworfen u. bei Solen von verschiedener Dialysierdauer  $[Fe]$ ,  $[Cl]$ ,  $[H]$ ,  $[Cl]$ , Flockungswert durch  $K_2SO_4$ , Leitfähigkeit u. absolute Wanderungsgeschwindig-

keit  $U$  der Kolloidteilchen bei 25° bestimmt u. unter Berücksichtigung der vorhandenen HCl die scheinbare Äquivalentbeweglichkeit  $u$  u. der scheinbare Dissoziationsgrad  $\alpha$  (Konz. an akt. Cl: Gesamthlorkonz.) berechnet. Während bei dem nicht dialysierten Sol  $A$  nach der Größe u. dem Gang der  $u$ -Werte bei Verd. u. dem niedrigen Flockungswert auf B. anderer Ionen geschlossen werden muß, sind in den dialysierten Solen  $B$ ,  $C$  u.  $E$  ( $u = \text{ca. } 45$ , unabhängig von der Verd.) nur Cl' als negative Ionen vorhanden. Die absol. Wanderungsgeschwindigkeiten  $U$  ergeben sich bei den dialysierten peptoiden, wie bei den hydrolytoiden Solen zu  $43\text{--}45 \cdot 10^{-5}$  cm/sec; letztere zeigen im Mittel den 10-fachen Fe- u. den 20- u. mehrfachen Cl-Gehalt als erstere. Es gelang, durch fortschreitende Dialyse des peptoiden Sols die Leitfähigkeit bis auf ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  herabzudrücken, wobei  $\alpha$  von  $\frac{1}{3}$  bis auf  $\frac{1}{17}$  fällt; bei den hydrolytoiden Solen ist  $\alpha$  unabhängig von der Dialysierdauer  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{6}$ . Der ionogene Anteil beider Solarten ist bei mäßiger Dialyse gleich, fällt aber bei weitgehender Reinigung bei den hydrolytoiden viel stärker als bei den peptoiden. Die Elektrolytempfindlichkeit der peptoiden Sole steigt mit fortschreitender Dialyse erheblich. Vff. bestimmen aus der Cl-Konz. im Flockungsfiltrat die gesamte Chlorersetzbarkeit u. diejenige im Solteilchen selbst bei Flockung mit  $K_2SO_4$  u. Na-Oxalat; wie bei den hydrolytoiden Solen ist Oxalat wirksamer als Sulfat; die Chlorersetzbarkeit ist aber im allgemeinen geringer u. unabhängig von der Dialysierdauer, während sie bei den hydrolytoiden bei der Dialyse abnimmt. Aus der verschiedenen Größe der Chlorvertretbarkeit, der leichteren Angreifbarkeit der hydrolytoiden Sole bei Membranhydrolyse u. besonders aus den großen Unterschieden im Verhältnis der ionogenen akt. u. inaktiven Anteile nach extremer Dialyse wird auf konstitutive Verschiedenheiten beider Solarten geschlossen. Auf Grund ultramkr. Best. der Teilchenzahl u. unter Berücksichtigung der Cl'-Aktivität ergibt sich, daß z. B. bei Sol  $E$  mit der Ladungszahl 6088 nur  $\frac{1}{17}$  der Oberflächenatome aktive Ladungsträger sind; da der inakt. ionogene Anteil des Cl noch zu 65% substituierbar ist, nehmen Vff. an, daß eine Tiefenwrkg. des flockenden Ions ins Raumgitter des Kolloidteilchens eintritt, indem etwa  $\frac{1}{4}$  der Oberflächenatome als Neutralteile vorliegen u. entsprechend viel ionogene Komplexe in tieferen Schichten eingeschlossen sind. (Kolloidchem. Beihefte 20. 319—37. Wien, Univ.) KRÜ.

Norbert Kühnl und Wo. Pauli, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie*. XV. *Der Aufbau der Heteropeptide*. 1. [AlFe]-Oxydsol. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Durch Peptisation von gefälltetem  $Al(OH)_3$  mit  $FeCl_3$  bzw. von  $Fe(OH)_3$  mit  $AlCl_3$ -Lsg., wobei teils das Hydroxyd in die kochende Chloridlsg. eingetragen, teils das Chlorid portionsweise der kochenden Hydroxydsuspension zugesetzt wurde, u. anschließende Dialyse erhielten Vff. heteropeptide (Al + Fe)-Oxydsol, bei denen das Metall des peptisierenden Chlorids in großen Mengen (bis über 100%) in die Solteilchen eingetreten ist. Die analyt. Zus. sämtlicher Sole schwankt nicht erheblich; die durchweg niedrigen Flockungswerte mit  $K_2SO_4$  liegen etwas unterhalb des Cl-Gehalts. Auch die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten  $U$  der Kolloidteilchen weichen wenig voneinander ab u. betragen, unabhängig von der Verd.,  $40\text{--}44,4$  cm/sec  $10^{-5}$ . Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  u. die Chlorersetzbarkeit ist jedoch bei frisch nach der Dialyse untersuchten u. bei gealterten Solen merklich verschieden. Bei letzteren tritt Flockung ein, wenn der überwiegende Anteil des akt. Cl durch  $(SO_4)''$  oder  $(C_2O_4)''$  ersetzt ist; sie sind viel stärker dissoziiert u. zeigen bei Verd., wahrscheinlich infolge Komplexaufspaltung, relativ hohe Leitfähigkeit u. steigende Werte der scheinbaren Äquivalentbeweglichkeit  $u$ . Die Dichte der Kolloidteilchen schwankt nach der Herstellungsart der Sole. Die auf Grund ultramkr. Zählung berechnete Kantenlänge der (würfelförmig gedachten) Teilchen u. der mittlere Abstand der Fe- bzw. Al-Atome weichen untereinander u. von den bei homopeptoiden  $Fe_2O_3$ -Solen gefundenen nicht erheblich ab; unter Berücksichtigung der Cl'-Aktivität

ergibt sich, daß nur ein kleiner Teil der Oberfläche von den vorhandenen akt. ionogenen Komplexen beansprucht wird. Die heteropeptoiden Sole unterscheiden sich von den homopeptoiden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Solen durch einen relativ geringen ionogenen Anteil ( $\text{FeOCl}$  bzw.  $\text{AlOCl}$ ), der zudem in stärkerem Grade in akt. Form vorliegt, entsprechend hohe Elektrolytempfindlichkeit, Neigung zur Komplexaufspaltung bei Verd. u. größere Chloreretzbarkeit. Hieraus ist zu schließen, daß der heterogene Solaufbau sich auch in den oberflächlichen ionogenen Komplexen geltend macht, wofür ferner die rotorangene Durchsichtsfarbe u. die grüne Farbe der Teilchen im Ultramikroskop spricht. Wahrscheinlich erfolgt bei der langwierigen Peptisation B. von Mischkrystallen, u. es stellt sich unabhängig vom Wege schließlich ein Gleichgewicht ein, so daß die Endprodd. im Aufbau u. Eigenschaften weitgehend übereinstimmen. (Kolloidchem. Beihefte 20. 338—55.) KRÜGER.

A. Papayanno, *Physikalisch-chemische Untersuchung über die Reaktion des kolloidalen Benzocharzes, das System Benzocharz-Globulin*. Serienunters. über die Fällbarkeit von Globulin mit u. ohne Benzocharz bei verschiedenen  $\text{pH}$ . (C. r. soc. de biologie 93. 590—92.) OPPENHEIMER.

Robert Kenworthy Schofield und Eric Keightly Rideal, *Die kinetische Theorie von Oberflächenschichten*. I. *Die Oberflächen von Lösungen*. Vff. geben einen Überblick über die Traube-Langmuirsche Theorie der Oberflächenschicht, die aber die experimentellen Ergebnisse nicht genügend gut wiedergibt. Deshalb wird eine andere Gleichung, analog der Amagatschen Gasgleichung für hohe Drucke, abgeleitet u. an Daten, die andere Autoren für die Grenzflächen Wasser-Luft, Wasser-Benzol, Wasser-Quecksilber erhalten haben, geprüft. Die Gleichung lautet  $F(A - B) = xRT$ ; in ihr ist  $F = \sigma_0 - \sigma$ ,  $A$  die von einem Gr.-Mol. eingenommene Fläche,  $B$  dieselbe Größe bei hohem Druck u.  $1/x$  ein Maß für die seitliche Molekularkohäsion. Für  $B$  ergeben sich für einige Fettsäuren (*Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Capronsäure* u. die entsprechenden *i-Verbb.*) an Wasser-Luft u. Wasser-Benzol-Grenzflächen Werte von 25 Å, die LANGMUIRS Orientierungshypothese stützen. Die Werte für  $x$  wachsen mit der Länge der Kohlenstoffkette. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die untersuchten capillaraktiven Stoffe in einmolekularer Schicht adsorbiert werden, u. daß ihre Wrkg. auf die Oberflächenspannung ihrer Wärmebewegung zugeschrieben werden muß. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 109. 57—77.) HANTKE.

Boris Iljin, *Adsorption und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen*. Vorl. Mitt. (Vgl. S. 1513.) Es wird gezeigt, daß die Gleichungen von GIBBS u. SZYSZKOWSKI auch für die Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze fest-gasförmig gelten. Die Prüfung der Formeln geschieht an Messungen von A. TITOFF (russ. Dissert. 1910) u. LAMB u. COOLIDGE (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1146; C. 1920. III. 682), aus denen hervorgeht, daß der Verlauf von  $Q$  (Adsorptionswärme) in der Abhängigkeit von der Konz. der Gasphase  $C$  der Formel von SZYSZKOWSKI gehorcht. Vf. kommt zu dem Schluß, daß an der Grenzfläche von zwei oder mehr Phasen eine gegenseitige „Phasenaktivität“ vorhanden ist, ein Begriff, der näher definiert wird. Mit dieser Auffassung lassen sich einige Eigenschaften der Oberflächenenergie von FIL. erklären. (Physikal. Ztschr. 26. 497—501. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) HANTKE.

William D. Harkins und George L. Clark, *Die Wirkung von Natriumhydroxyd auf die Oberflächenspannung einer Lösung von Natriumnonylat*. Eine 0,1-mol. Lsg. von Na-Nonylat hat bei 20° eine Oberflächenspannung von 20,2 Dyn pro cm, das ist die kleinste, bisher bekannte Oberflächenspannung einer verd. wss. Lsg. Zusatz von 0,008 mol. NaOH erhöht die Oberflächenspannung auf 48,8 Dyn pro cm. Stärkere NaOH verursacht einen linearen Abfall der Oberflächenspannung. Die außerordentlich geringe Oberflächenspannung der 0,1-mol. Na-Nonylatlg. wird

durch eine Oberflächenhaut von Salz + Säure, letztere ist durch Hydrolyse entstanden, hervorgerufen; Zusatz einer Base drängt die Hydrolyse zurück, das Salz allein bewirkt keine so große Oberflächenspannungserniedrigung, als wenn auch Säure in dem Oberflächenfilm ist, weiterer Basenzusatz erhöht die Konz. des Salzes in der Oberflächenhaut u. somit die Verminderung der Oberflächenspannung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1854—56. Chicago [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

**Mary Evelyn Laing**, *Die Zusammensetzung von Seifenschichten*. In einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre wird die Zus. von Seifenschäumen mit Hilfe opt., elektr. u. direkt chem. Methoden untersucht. Es wird festgestellt, daß der Schaum nicht aus freier Ölsäure besteht, sondern aus einer sauren Na-Verb. von der Zus.  $\text{Na-Oleat} \times 0,61$  Ölsäure. Das Resultat steht in guter Übereinstimmung mit den Annahmen anderer Autoren. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 109. 28—34.) HANTKE.

**N. A. Jajnik** und **K. S. Malik**, *Über die Viscosität und deren Temperaturabhängigkeit von wässrigen, reinen Seifenlösungen*. Zur Verwendung gelangten Lsgg. von reinem Na-Palmitat u. von Na-Stearat, beide hergestellt durch Umsetzung der in 98%ig. A. gel. reinen Säuren mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (Druckfehler im Original! Referent.) Die Viscositätsmessungen erfolgten im Prinzip nach SCARPA u. FARROW (Gazz. chim. ital. 40. 271 [1910]): es wurde die Zeit  $t_1$  gemessen, innerhalb deren die Fl. beim Aufziehen durch eine senkrecht angeordnete Capillare eine an deren oberem Ende befindliche Kugel füllt, u. ferner die Ausflußzeit  $t_2$  desselben Vol. unter dem Druck der Fl. Die Viscosität ist proportional  $\frac{t_1 \times t_2}{t_1 + t_2}$ . Untersucht wurden die Konz. zwischen  $\frac{1}{4}$ -n. u.  $\frac{1}{24}$ -n. bei 60°, 70° u. 80°. Aus den in Tabellen u. Diagrammen wiedergegebenen Daten geht hervor, daß die Viscosität mit der Konz. zunächst allmählich, dann schnell zunimmt. Steigerung der Temp. erniedrigt die Viscosität. Die Stearatlsgg. weisen durchweg die höheren Werte auf. Vff. schließen, daß mit abnehmender Konz. der kolloide Anteil leicht u. stark abnimmt. (Kolloid-Ztschr. 36. 322—27. Lahore, Indien.) HE.

**Alexander Gorbatschew**, *Ein Versuch zur Herleitung der Adsorptionsisothermen*. Die Arbeit beschäftigt sich mit den verschiedenen Möglichkeiten, den Adsorptionsvorgang in eine exakte Fassung zu bringen. Es werden die Formeln für die *Adsorptionsisothermen*, wie sie von einigen Autoren gegeben werden, abgeleitet u. untereinander verbunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 129—42.) HANTKE.

## B. Anorganische Chemie.

**E. Noack**, *Über die Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser*. Wenn man annimmt, daß bei der Wechselwrkg. von SO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S je ein Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S miteinander reagieren, kommt man nach:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  zu der Zwischenverb. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die als S<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> aufgefaßt werden kann. In dieser Form erscheint sie analog dem Schwefelchlorür S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, von dessen Zers. im W. Aufschluß über die bisher unbekannte Verb. erwartet wird, da sie sich bei dessen Hydrolyse:  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  bilden könnte. — S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde durch Überleiten von trockenem Cl<sub>2</sub> über frisch geschmolzenen, reinen S dargestellt, das so erhaltene Rohprod. wurde mit einem Überschuß von reinem S zweimal im trockenen N<sub>2</sub>-Strom fraktioniert dest. u. das erhaltene Prod., das etwas zu viel Cl<sub>2</sub> enthielt, nochmals im Vakuum über S destilliert. Rein qualitativ lassen sich bei der Zers. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in W. neben HCl, S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachweisen, nach einigen Tagen war in dem sauren Rk.-Gemisch auch H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachweisbar. Die B. von SO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S kann durch die Zers. von S<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub> erklärt werden. Die quantitative Unters. der Hydrolyseprodd. ergab, daß mehr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstanden war als bei der Rk. zwischen SO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S in Wackenroderscher Fl. auf-

tritt. Durch Zugabe von S zum  $S_2Cl_2$  kann die  $H_2SO_4$ -Menge etwas herabgesetzt werden, was auf ein Gleichgewicht zwischen  $S_2Cl_2$  einerseits mit einer oxydierend wirkenden, höher chlorierten S-Verb. (oder  $Cl_2$ ) u. andererseits mit einer Cl-ärmeren S-Verb. (oder S) deutet. Bei Ggw. von  $H_2S$  entsteht mehr elementarer S, weniger  $H_2SO_4$  u. Polythionsäuren als bei der Zers. in reinem W., bei Ggw. von  $SO_2$  fällt kaum S aus,  $H_2SO_4$ - u. Polythionsäuren sind stärker vorhanden. Ausgehend von dem Gedanken, daß die Zwischenverb. vielleicht nur bei Ggw. von W. so unbeständig sei, versuchte Vf. die Verb.  $H_2S_2O_3$  durch Einw. von  $SO_2$  auf  $H_2S$  bei Abwesenheit von W., darzustellen, diese Verss. führten aber zu der glatten Umsetzung  $2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$ . Die B. von Polythionsäuren durch Rk. von  $H_2S$  u.  $SO_2$  ist also an die Ggw. von W. geknüpft. Ferner untersucht Vf. noch die Möglichkeit, ob sich  $H_2S_2O_3$  nicht etwa durch Einw. von S auf  $H_2O$  bzw.  $OH'$  bildet, u. wählt dazu die Umkehrung dieses Vorganges, die Rk. zwischen Thio-sulfat u.  $H_2S$ , diese führt nur zu folgendem Gleichgewicht:  $S_2O_3'' + 2H_2S \rightleftharpoons 4S + 2OH' + H_2O$ , das man sich über die Zwischenverb. verlaufend denken könnte. Zur Rk. zwischen  $Na_2S_2O_3$  u.  $H_2S$  ist weder Erhitzen noch größere  $S_2O_3''$ -Konz. nötig. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 146. 239—62. Dresden, Techn. Hochsch.)

JOSEPHY.

**Max Bodenstein, Paul Harteck und Emanuel Padelt, Chlorhexoxyd.** Bei der photochem. Zers. von  $ClO_3$  beobachteten Vff. die B. von Chlorhexoxyd  $Cl_2O_6$ , eines tiefbraunroten Öls. Vff. beschreiben den App., in dem  $ClO_3$  dargestellt, durch Belichtung zers. u. also  $Cl_2O_6$  gewonnen wurde, dessen Formel sowohl durch Analysen als auch durch Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in  $CCl_4$  bestimmt wurde.  $Cl_2O_6$  ist viel schwerer flüchtig als alle übrigen Chloroxyde u. läßt sich daher leicht von ihnen befreien, sein Dampfdruck beträgt bei Zimmertemp. 1 mm. Der F. wurde zu  $-1^\circ$  bestimmt, die Krystalle haben die Farbe des  $K_2Cr_2O_7$ . Die Best. der D. lieferte  $1,65 \pm 0,05$ . Mit W. reagiert  $Cl_2O_6$  wie ein Gemisch der Anhydride von  $HClO_3$  u.  $HClO_4$ , nach der Neutralisation mit KOH wurde allerdings weniger  $KClO_3$  gefunden als einem Gemisch aus gleichen Teilen  $Cl_2O_6$  u.  $Cl_2O_7$  entsprechen würde, was auf die leichte Zersetzbarkeit von Chlorat zurückgeführt wird. Die Zugabe von W. zu  $Cl_2O_6$  muß mit größter Vorsicht geschehen, um Explosionsgefahr zu vermeiden. Bei Berührung von  $Cl_2O_6$  mit Holz u. beim Eintropfen in A. auch bei  $-78^\circ$  trat heftige Explosion ein, während andererseits reines  $Cl_2O_6$  bis  $40^\circ$  ohne sehr rasche Zers. erwärmt werden kann u. bei Zimmertemp. nach vielen Tagen noch nicht völlig zers. ist. Im Gemisch mit anderen Chloroxyden hat  $Cl_2O_6$  große Neigung zu explodieren. — Vff. haben ferner noch eine andere Bildungsweise des  $Cl_2O_6$  gefunden: durch Belichtung eines Gemisches von mindestens 20%  $O_3$  u.  $Cl_2$ . Bei Ggw. von Spuren von Feuchtigkeit bildeten sich hier wie auch im 1. Verf. Krystalle von  $HClO_4 \cdot H_2O$ , die durch ihren F., ferner als K-Salz u. durch Überführung in  $AgCl$  identifiziert wurden. Dieselben Krystalle traten auf, wenn feuchtes  $O_3$  mit  $Cl_2$  im Dunkeln auf  $50^\circ$  erwärmt wurde.  $Cl_2O_6$  bildete sich im Dunkeln auch unter Ausschluß von Feuchtigkeit nicht, da es im Dunkeln etwa ebenso schnell in  $Cl_2$  u.  $3O_2$  zerfällt, wie es sich bildet, während seine B. im Licht schneller erfolgt, u. zwar erfolgt sie im roten Licht, das von Ozon absorbiert wird, nicht im blauen, das von Chlor absorbiert wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 233—44. Berlin, Univ.)

JOSEPHY.

**D. Vorländer, Werner Selke und Georg Kreiß, Über den doppelbrechenden weißen Phosphor.** Es wird der Umwandlungspunkt des gewöhnlichen, opt. isotropen, weißen P in eine doppelbrechende Form bestimmt u. eine Anordnung zur mkr. Best. von Erstarrungs-, Schmelz- u. Umwandlungspunkten bei tiefen Temp. beschrieben. — Der verwendete P war unter Chromsäurelsg. geschmolzen, zweimal mit W.-Dampf dest., u. im mit  $CO_2$ -Gas gefüllten Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet

worden. Er wurde in  $\text{CO}_2$ -Gas zwischen 2 Deckgläschen aufgeschmolzen u. unter dem Kühl-Polarisations-Mikroskop bei steigender Temp. untersucht. Die Umwandlung tritt scharf enantiotrop mit steigender u. fallender Temp. ein. Der Umwandlungspunkt wurde unter dem Kühl-Polarisations-Mikroskop oder mittels Zeit-Temp.-Kurven übereinstimmend zu  $-68^\circ$  gefunden. Messungen bei sinkender Temp. ergeben beim Arbeiten mit dem Kühl-Polarisations-Mikroskop Überkühlungen bis zu  $-75^\circ$ . Der von den Vf. bestimmte Umwandlungspunkt liegt um  $9^\circ$  höher als der von BRIDGMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1344; C. 1914. II. 1025) angegebene. — Die Krystallform des opt.-anisotropen P konnte nicht bestimmt werden. Vf. halten die trikline, tetragonale oder hexagonale Form für wenig wahrscheinlich, die rhomb. für möglich. — In Ggw. von  $\text{CS}_2$ , wasserfreiem Ä. oder PAc. wird der reguläre, weiße P dauernd überkühlt u. läßt die doppelbrechende Form nicht zur B. kommen. In fl.  $\text{O}_2$  sinkt weißer P unter, erhält ein porzellanartiges, erdiges Aussehen u. wird spröde. Wirft man kleine Stücke brennenden P in fl.  $\text{O}_2$ , so erlöschen sie; diejenigen, die am Rande haften bleiben, brennen lebhaft ab oder explodieren. — Eine dem doppelbrechenden P entsprechende Form des gelben As konnte bis zu Temp. von  $-190^\circ$  nicht beobachtet werden, ebenso wenig anisotrope Formen anderer regulär krystallisierender Stoffe, wie Diamant, Au, NaCl, KJ u. andere. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1802—06.) PASCHKIS-MUGDAN.

**F. W. Bergstrom**, *Verdrängung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze durch weniger elektropositivere Elemente. II. Die Reaktion zwischen den Amiden der Alkali- und Erdalkalimetalle und elektropositiveren Elementen als Zinn.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2788; C. 1924. I. 742.) Vf. untersucht die Rkk. zwischen  $\text{KNH}_2$  oder  $\text{NaNH}_2$  mit elektropositiveren Elementen als Sn oder Pb in fl.  $\text{NH}_3$ . In der 1. Stufe der Rk. wird das elektropositivere Metall durch das weniger elektropositive Metall ersetzt, wie durch das Schema  $\text{Al} + 3\text{KNH}_2 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{NH}_2)_3 + 3\text{K}$  veranschaulicht wird, in der 2. Stufe reagiert das entstandene Amid wieder mit dem Alkaliamid unter B. von Ammonosalzen (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1545; C. 1924. II. 1780.) Im allgemeinen reagiert ein Metall umso schneller mit  $\text{KNH}_2$ , umso elektropositiver es ist. Kaliumammonolanthanit,  $\text{La}(\text{NHK})_3 \cdot 2-3\text{NH}_3$  u. Kaliumammonocerit,  $\text{Ce}(\text{NHK})_3 \cdot 2-3\text{NH}_3$  wurden in unreinem Zustand dargestellt. Ga reagiert mit  $\text{KNH}_2$  wie La u. Ce langsam, während Cd, Cr, Fe, Co, Mo, W u. Tl entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Maße mit  $\text{KNH}_2$  reagieren. Mit fl. Amalgamen von Mg, Zn u. Cd reagieren die Lsgg. von  $\text{KNH}_2$  u.  $\text{NaNH}_2$  sehr schnell. Vf. vermutet, daß der Mechanismus der Rkk. wss. Basen mit Al oder Zn derselbe ist wie mit Amiden in fl.  $\text{NH}_3$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1836—41. Stanford [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

**H. K. Benson**, *Die Gewinnung von Natriumnitrit mit Hilfe des Lichtbogenprozesses.* Aus  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  wird NO gebildet, u. aus NO mit überschüssigem Luft-sauerstoff  $\text{N}_2\text{O}_3$ , welches mit W. u. Soda, Natriumnitrit u.  $\text{CO}_2$  bildet. So verlief ideal der Prozeß; ein Teil des NO wird aber bis zum  $\text{NO}_2$  oxydiert, u. so resultiert ein Gemisch von  $\text{NaNO}_2$  u.  $\text{NaNO}_3$ . Durch gute Beobachtung der Oxydationsvorgänge u. durch nachherige fraktionierte Krystallisation läßt sich  $\text{NaNO}_2$  in sehr reinem Zustande gewinnen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 5 Seiten. Sep. New York, Columbia Univ.)

HAASE.

**Georg v. Hevesy und Kenjiro Kimura**, *Über die Phosphate des Zirkons und Hafniums.* Die Phosphate wurden aus den gereinigten Oxychloriden durch Fällen aus der Lsg. in HCl mit in HCl gel.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dargestellt, durch Dekantieren gewaschen, filtriert u. unterhalb  $80^\circ$  getrocknet. Die Gewichtsabnahme der Proben beim Erwärmen ist in einer Kurve wiedergegeben. Die gegläute Substanz wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen, die Schmelze mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -haltigem W. ausgelaugt u. nach Wiederholung des Verf. in den Filtraten  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bestimmt. Der Rückstand wurde

mit  $\text{NaHSO}_4$  geschmolzen, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem W. gel. u. Zr bezw. Hf als Hydroxyd gefällt. Den Verb. kommen die Formeln  $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  oder  $\text{HfO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  zu. Auf Grund der Analyse kann man nicht entscheiden, ob dem Nd. die Formel  $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  oder  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  zukommt. Da ( $\text{ZrO}''$ ) sehr stabil ist,  $\text{Zr}'''$  in wss. Lsgg. praktisch nicht vorhanden ist u. in einer 6-n. Säure die Dissoziation des  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  stark zurückgedrängt ist, ist die Formel I anzunehmen. —  $\text{HfO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ist weniger l. als  $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (Tabelle im Original). In 6-n. Säure ist das Verhältnis der molekularen Löslichkeiten 1 : 4, in 10-n. Säure 1 : 9. Zur Trennung durch fraktionierte Fällung ist demnach die Fällung aus konz. Säure erwünscht. Trotz der geringen Löslichkeit des  $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  in konz. Säuren muß mit einem großen Phosphatüberschuß u. in der Kälte gefällt werden. Analog kann das Hf bestimmt werden. Bei einem Gemisch beider Elemente ergibt das Verhältnis 
$$\frac{\text{ZrO}(\text{PO}_3)_2 + \text{HfO}(\text{PO}_3)_2}{\text{P}_2\text{O}_5}$$

oder aus dem der Phosphate u. der Oxyde die Zus. des Gemisches. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 774—76. Kopenhagen, Univ.) JUNG.

Walter Noddack, Ida Tacke und Otto Berg, *Zwei neue Elemente der Mangangruppe.* (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1925. 400—09. — C. 1925. II. 796.) JOSEPHY.

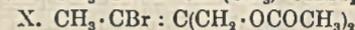
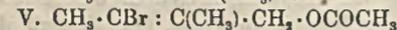
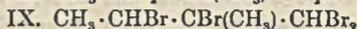
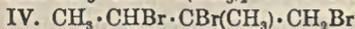
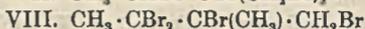
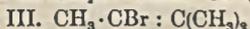
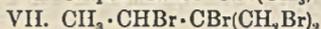
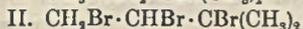
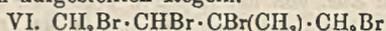
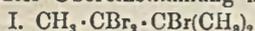
E. C. Brown und J. R. Partington, *Bleiborate.* Übersicht der bisherigen Verss. zur Herst. von Bleiboraten, insbesondere derjenigen von LE CHATELIER u. THOMPSON (Trans. Ceram. Soc. 18. 511. [1919]). Die Nachprüfung letzterer ergab einen, wenn überhaupt, nur sehr geringen positiven Beweis für die B. eines einfachen Bleiborates. Die Hauptschwierigkeit bildet 1. der Einschluß von Bleinitrat durch den Nd., das nur durch sehr ausgedehntes Waschen entfernbar ist, u. 2. der Umstand, daß bei fortgesetztem Auswaschen das Dekantat milchig wird u. auch bei langem Stehen keine Neigung zum Absetzen zeigt, während die ersten Anteile völlig klar waren. Vf. schließt daraus, daß es sich um bas. Substanzen handelt, deren Zus. von der Konz. u. Temp. der Rk.-Lsgg. sowie dem Grad der Auswaschung abhängt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 325—26. East London College, University of London.) WOLFFRAM.

P. G. J. Gueterbock und G. N. Nicklin, *Bemerkungen über die Eigenschaften von Zinn.* Nach einer kurzen Besprechung der Haupteigenschaften des Metalles wird die Wrkg. der Verunreinigungen besprochen u. an Verss. der Einfluß der Verunreinigungen auf F., mechan. Eigenschaften, D. u. Rostneigung gezeigt. Zusatz von Spuren von Verunreinigungen zeigen allgemein eine Härtewrkg. auf Sn; Spuren von Pb u. Cu andererseits machen das Metall weich, aber die Härte steigt auch hier, wenn größere Mengen dieser Verunreinigungen zugegeben werden. Zusatz von Pb, Sb, Cu, Fe zu reinem Sn bewirkt ein Steigen der D., Spuren von Bi u. As erniedrigen, während Spuren von S u. Zn keinen merklichen Einfluß haben. Die Neigung des Sn, beim Erhitzen an der Luft zu oxydieren, wird durch Fe am meisten verstärkt, dann folgt Zn in der Wrkg. (Metal Ind. [London] 27. 118—20. 143—44. CAPPER, PASS & SON, Ltd.) WILKE.

## D. Organische Chemie.

B. Mereshkowski, *Über die Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe. Bromierung des i-Pentans.* KRONSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1; C. 1921. I. 400) war zu Ergebnissen gelangt, die von den unabhängig davon unternommenen Unters. des Vfs. (LIEBIGS Ann. 431. 113; C. 1923. III. 193) experimentell u. theoret. in mehreren Punkten abweichen. Trimethylen- u. Propylenbromid sollen bei weiterer Bromierung (+ Fe) ausschließlich Tribromhydrin geben, während Vf. nur 70% des letzteren u. 30%  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$  erhalten hat. Das Bromierungsprod. des

*i*-Butylenbromids soll ein einheitliches Tetrabrombutan vom  $Kp_{-11}$  169—171° sein, während Vf. zwei Prodd. mit den  $Kpp_{-14}$  136° u. 150° isoliert hat. In der Reihe des *i*-Pentans hat KRONSTEIN vom Trimethyläthylenbromid aus ein fl. u. ein kristallisiertes Tribrom-*i*-pentan u. aus letzterem direkt ein Pentabrom-*i*-pentan, aber kein Tetrabromderiv., dagegen aus primärem *i*-Amylchlorid direkt ein Tetrabrom-, aber kein Tri- oder Pentabrom-*i*-pentan erhalten. Von den beiden Tribromderiv., die vordem schon mehrfach beschrieben worden sind, gibt KRONSTEIN in Übereinstimmung mit BAUER (LIEBIGS Ann. 120. 167 [1861]) dem fl. die a. Formel I. dem festen die s. Formel II.; nach seiner Theorie sollte übrigens über das Zwischenprod. III. ausschließlich I. entstehen. Vf. hat nun bei der Bromierung (+ Fe) des Trimethyläthylenbromids nur das fl. Tribromderiv. erhalten u. für dieses durch Überführung in das Acetat V. u. den zugehörigen Alkohol, der bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  fast nur Essigsäure u.  $CO_2$ , aber kein Aceton liefert, das von II. aus zu erwarten wäre, die Konst. IV. bewiesen. Das kristallisierte Tribromid von KRONSTEIN, das von anderer Seite aus Trimethyläthylenbromid über III. dargestellt worden ist, besitzt zweifellos Formel I. — Bei weiterer Bromierung liefert IV. ein Tetrabromderiv. Von den 4 möglichen Formeln VI.—IX. konnte VIII. durch Synthese (von IV. aus) ausgeschlossen werden. Da das Prod. mit Zn-Staub etwas Isopren gibt, so enthält es VI., aber höchstens 10%. Im wesentlichen besteht es aus VII., denn es konnte in das Diacetat X. u. das zugehörige Diol übergeführt werden. — Was die Theorie von KRONSTEIN betrifft, so dürfte ein KW-stoff nur soviel Br-Atome aufnehmen, als er C-Atome besitzt. Dagegen sprechen jedoch nicht nur zahlreiche bekannte Beispiele, sondern auch KRONSTEINS eigene Ergebnisse, so daß der von ihm als Regel hingestellte Verlauf eher eine Ausnahme darstellt. Ferner beweisen die Verb.  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$  u.  $CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr_2$  (Vf., l. c.), daß das Fe keineswegs vor mehrfacher Bromierung an einem C-Atom schützt. Hingegen ist der von Vf. erwiesene sukzessive Verlauf der Bromierung des *i*-Pentans in guter Übereinstimmung mit den von ihm aufgestellten Regeln.



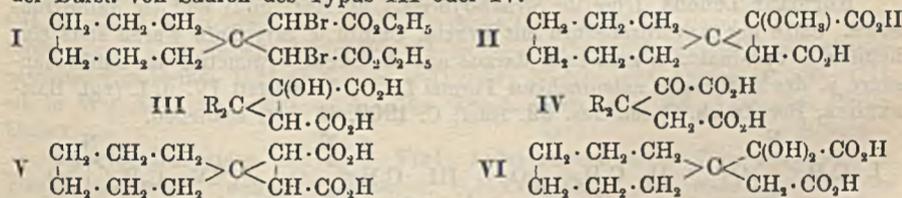
1,2,3-Tribrom-*i*-pentan,  $C_5H_8Br_3$  (IV.). Aus 184 g Trimethyläthylenbromid u. 128 g Br (+ Fe-Draht) auf dem Wasserbad (45 Min.). Mit Wasserdampf kaum flüchtig.  $Kp_{-30}$  128,4°,  $Kp_{-17}$  117°,  $D_4^0$  2,11267,  $D_{20}^0$  2,08212,  $n_a^{20} = 1,55801$ ,  $n_D^{20} = 1,562278$ ,  $n_y^{20} = 1,58141$ , Mol.-Refr. 48,42 statt 48,58. — Acetat  $C_7H_{11}O_2Br$  (V.). Mit K-Acetat in sd. Eg. Angenehm riechende Fl.,  $Kp_{-30}$  107—109°,  $D_4^0$  1,38054,  $D_{20}^0$  1,35523,  $n_a^{20} = 1,478108$ ,  $n_D^{20} = 1,480948$ ,  $n_y^{20} = 1,49526$ , Mol.-Refr. 43,47 statt 43,48. — Alkohol  $C_5H_8OBr$ . Mit sd. 20% ig. wss. KOH.  $Kp_{-30}$  103—104°,  $D_4^0$  1,47238,  $D_{20}^0$  1,44986,  $n_a^{20} = 1,501123$ ,  $n_D^{20} = 1,50500$ ,  $n_y^{20} = 1,51164$ , Mol.-Refr. 33,86 statt 34,11. — 1,(1),2,3-Tetrabrom-*i*-pentan,  $C_5H_6Br_4$  (VII.). Aus 130 g IV. u. 90 g Br (+ Fe) auf dem Wasserbad (1 Stde.). Dicke, luftbeständige, bei -80° glasig erstarrende Fl.,  $Kp_{-13}$  155—156°,  $D_4^0$  2,41822,  $D_{20}^0$  2,38358,  $n_a^{20} = 1,60167$ ,  $n_D^{20} = 1,60519$ ,  $n_y^{20} = 1,62768$ , Mol.-Refr. 56,14 statt 56,35. — Diacetat  $C_6H_{13}O_4Br$  (X.).  $Kp_{-15}$  144—146°. Nicht ganz rein erhalten. — Dialkohol  $C_6H_9O_3Br$ . Mit sd. 10% ig. NaOH.  $Kp_{-15}$  154—156°. — Verb.  $CH_3 \cdot CBr \cdot C(CH_3) \cdot CH_2Br$ . Man läßt IV. auf KOH-Pulver tropfen (Badtemp. 155—160°, 100 mm) u. fügt schließlich tropfenweise W. zu, um das Prod. völlig überzutreiben. Hygroskop., oxydable, die Schleimhäute reizende Fl.,  $Kp_{-40}$  95,6°,  $Kp_{-7,53}$  179,5° (schwache Zers.),  $D_4^0$  1,77529,  $D_{20}^0$  1,74611,  $n_a^{20} = 1,53725$ ,  $n_D^{20} = 1,54141$ ,  $n_y^{20} = 1,56145$ , Mol.-Refr. 40,99 statt 40,35. Reagiert nicht mit Zn-Staub in verd. A. bei Zimmertemp.,

entsprechend der nicht benachbarten Lage der Br-Atome. — 1,2,3,3-Tetrabrom-*i*-pentan,  $C_5H_8Br_4$  (VIII.). Aus dem vorigen mit Br in Chlf. Kp.<sub>11</sub> 146°, D.<sup>o</sup> 2,36200, D.<sup>20</sup> 2,32906,  $n_D^{20} = 1,59557$ ,  $n_D^{20} = 1,60157$ ,  $n_D^{20} = 1,62725$ , Mol.-Refr. 57,07 statt 56,35. Das entsprechende *Acetat* (Kp.<sub>13</sub> 116–117°) wurde nicht weiter untersucht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 861–71. Paris, Lab. d. Vfs.) LINDENBAUM.

**Walter Staudt**, *Eine Methode zur Darstellung von Sarkosinester*.  $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$ , HCl entsteht, wenn man das aus HCHO,  $CH_3 \cdot NH_2$  u. KCN gebildete Nitril (DELÉPINE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 1198; C. 1904. I. 354) nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1506; C. 1903. I. 1302) mit alkoh. HCl verseift. — Zu 160 g  $(CH_3NH_2)_2H_2SO_4$  u. 250 ccm 40%ig. HCHO-Lsg. u. 100 ccm W. gibt man unter Umrühren u. Einleiten von  $CO_2$  130 g KCN in konz. Lsg. Temp. nicht über 10°. Nach einigen Stdn. extrahiert man mit Ä. u. trocknet mit  $BaO$ . Der Ä. hinterläßt 133 g *Sarkosinnitril*. Je 70 g werden mit 900 ccm Ä. + 500 ccm HCl gesätt., der Ä. ca. 3 Stdn. gekocht, konz., vom  $NH_4Cl$  abfiltriert, auf 300 ccm eingeeengt, wobei sich das reine *Sarkosinesterchlorhydrat* zum Teil abscheidet. Weiße glänzende fettige Schüppchen, F. 121–122°, stark hygroskop. Ausbeute 62% d. Th. Ausbeute an freiem Ester, auf  $(CH_3NH_2)_2H_2SO_4$  berechnet ca. 40% d. Th. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 286–89. Freiburg i. Br., Univ.) GUGGENHEIM.

**Wilhelm Weltzien und Rudolf Singer**, *Über die Acetolyse der Cellulose*. I. XIII. Mitt. über *Cellulose* von Kurt Heß u. Mitarbeitern. Nachtrag zu dem Ref. S. 159. Der Satz auf S. 160 oben: „Bei acetylfreier Cellulose besteht also ein zweiter Weg für die B. von Cellobiose, nämlich der über die Celloisobiose,“ könnte dahin verstanden werden, daß sich bei acetylhaltiger Cellulose kein Celloisobioseacetat bildet u. der Verlauf der Rk. qualitativ ein anderer würde. Das ist nicht der Fall; auch Acetylcellulose liefert Celloisobioseacetat u. Cellobioseacetat, die letztere nur in geringerem Ausmaße, entsprechend der in Frage stehenden Bedeutung des Acetylierungsgrades der Reaktionsprodd. — Das „also“ im folgenden Satz, sowie der Satz in der Mitte auf S. 160 „u. für letztere die Konst. angeben“ (d. h. für die Celloisobiose) sind zu streichen. (LIEBIGS Ann. 443. 71–112.) ZAND.

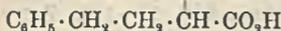
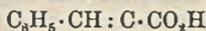
**John William Baker**, *Die Bildung und Stabilität von Spiroverbindungen*. XII. Weitere Beweise der multiplanaren Konfiguration des *cyclo-Heptanringes*. (XI. vgl. INGOLD, LANFEAR u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 3140; C. 1924. I. 1175.) Um weitere Bestätigung der von BAKER u. INGOLD (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 122; C. 1923. I. 1119) ausgesprochenen multiplanaren Konfiguration des *cyclo-Heptanringes* zu erlangen, untersuchen Vff. die Einw. hydrolysierender Agentien auf den  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-*cyclo-heptan-1,1-dicarbon säureäthylester* (I) u. auf die *cyclo-Heptan-spiro-1-methoxy-cyclo-propan-1,2-dicarbon säure*,  $C_{11}H_{18}O_6$  (II), zum Zwecke der Darst. von Säuren des Typus III oder IV.



Die relative Stabilität der Säuren III u. IV läßt Schlüsse zu über die Spannungsverhältnisse des *cyclo-Heptanringes*. Wenn dieser uniplanar wäre, so müßte die resultierende Oxyringsäure vom Typus III stabiler sein als das ihr entsprechende Analoge der *cyclo-Hexanreihe*. Ist der *cyclo-Heptanring* aber multiplanar u. somit nahezu spannungslos, so wird die Analogie mehr nach der *cyclo-Pentanreihe* vorhanden sein u. die *Ketosäure* IV wäre die stabilere Modifikation. — Die Ergebnisse der vorliegenden Unters. lassen klar erkennen, daß in dem *cyclo-Heptanring* keine

Spannung vorhanden ist, er somit multiplanarer Konfiguration ist. Denn die Ketsäure mit der offenen Kette (in ihrer hydratisierten Form) ist die stabilere Modifikation, während die Oxyringsäure in die Ketsäure übergeht. — Die Verseifung von I mit methylalkoh. KOH (20 Min. Rückfluß) führt zu II, das in Rosetten vom F. 165° (aus Ä.-Lsg.) erhalten wird. Weitere Verseifung von II mit HBr ergibt wenig der festen *cyclo-Heptan-spiro-cyclo-propan-1,2-dicarbonsäure* (F. 215°) u.  $\alpha, \alpha'$ -*Dioxy-cyclo-heptan-1,1-diessigsäure* (VI), die fl. hydrat. Form der Ketsäure IV. Die Säure VI wurde über ihr *Ag-Salz*,  $C_{11}H_{16}O_6Ag_2$ , gereinigt u. identifiziert mit Semicarbazid als *Mononatriumsalz der Semicarbazidsäure*,  $C_{12}H_{18}O_6N_3Na$ , krystallines Pulver (Zers. 235°) u. als *Dinatriumsalz der Semicarbazidsäure*,  $C_{12}H_{17}O_6N_3Na$  (Zers. 240°). — Die Verseifung von I mit 64%ig. wss. KOH ergab nur wenig (1%) der Oxyringsäure III, dagegen als weitaus größeren Anteil die hydratisierte Ketsäure VI neben einem Nebenprod., das aus einem fl. Lacton bestand. Durch die Einw. h. Alkalien wird somit das Gleichgewicht mehr nach der Ketsäure hin verschoben. — Berichtigend teilt Vf. mit, daß die in seiner Veröffentlichung über „Ring-Ketten-Tautomerie“ (XIII.) (Journ. Chem. Soc. London 127. 985; C. 1925. I. 805) auf S. 987 des Originals gegebene Konst. der *Carboxy-2-bicyclo-[4,1,0]-heptyl-1-essigsäure*,  $C_{10}H_{14}O_4$ , F. 186° (im Original Formel X, im Ref. Formel VII) nicht zutrifft. Es liegt vielmehr eine lacton. Säure vor, deren Konst. u. B. noch aufzuklärt wird. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1678—82. Leeds, Univ.) HORST.

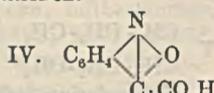
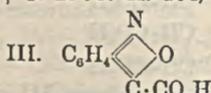
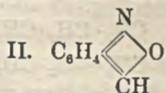
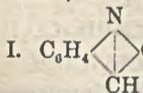
J. Bougault, *Ein Beispiel eines Ketonhydratoxyds. Über die Benzylphenyläthylbernsteinsäuren.* (Vgl. S. 1597.) Die l. c. schon angedeutete Synthese der *Benzylphenyläthylbernsteinsäure* wurde wie folgt ausgeführt: Von der Cinnamylidenmalonsäure aus wurde die bekannte Phenyläthylbernsteinsäure vom F. 136° (vgl. LIEBIGS Ann. 306. 247 [1899]) dargestellt. Ihr Methylester wird mit Benzaldehyd u. Na in Ä. kondensiert u. das Rk.-Prod. verseift zur *Benzalphenyläthylbernsteinsäure* (nebenst.), F. 161° nach Reinigung über das in  $NH_4Cl$ -Lsg. wl.  $NH_4$ -Salz. Gibt mit Acetanhydrid ein *Anhydrid*, F. 100°, aus dem die Säure zurück-erhalten wird. Hydrierung mit Na-Amalgam liefert



die l. c. beschriebene *Benzylphenyläthylbernsteinsäure*, F. 170°. Diese gibt mit Acetanhydrid bei 100° zwei verschiedene *Anhydride*, FF. 78 u. 74°, je nachdem man nur 15 Min. oder 24 Stdn. erhitzt. Aus dem ersteren erhält man die Säure vom F. 170° zurück, aus dem letzteren eine *isomere Säure*, F. 125°. Es handelt sich um zwei rac. Stereoisomere, denn beide können mit Strychnin zerlegt werden, u. in beiden Fällen ist das Salz der l-Säure leichter l. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 247—48.)

LINDENBAUM.

Hermann Leuchs, *Über die Strukturformeln des Anthranils und der Anthroxansäure.* Salze der Anthroxansäure mit Brucin, Chinin u. Strychnin waren stets einheitlich u. opt.-inakt. u. man muß daraus auf räumliche Symmetrie der Anthroxansäure u. des Anthranils entsprechend Formel III. u. II. anstatt IV. u. I. (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1664; C. 1909. II. 204) schließen.



Versuche. *Anthroxansäure*, *Brucinsalz*  $C_{31}H_{31}O_7N_3 + H_2O$ , Tafeln, aus W., F. 210—212° (Zers. nach Sintern von 200° an); zwl. in h.  $CH_3OH$ . — *Chininsalz*, Nadeln, aus h. W., sintert von 190° an, F. 198—202° (Zers.); slt. in  $CH_3OH$ , daraus Prismen. — *Strychninsalz*,  $C_{29}H_{27}O_5N_3 + H_2O$ , Prismen, aus h. W., sintert von 200° an, F. gegen 210—212° (Zers.). — Die  $NH_4$ -Salzlagg. gaben mit HCl die Anthroxansäure zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1452—54. Berlin, Univ.) BUSCH.

Hermann Leuchs und Paul Sander, *Über die Isomerie bei N-Carbalkoxylderivaten von Dipeptiden, die eine  $\beta$ -Aminosäure enthalten.* (Vgl. LEUCHS u. LA FORGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2586; C. 1908. II. 1020.) Auch bei Peptidderiv. aus  $\beta$ -Aminosäuren ergeben sich ganz die gleichen Verhältnisse hinsichtlich der Lactam-Lactim-Isomerie u. ihres merkwürdigen Einflusses auf die feste Bindung des N-Carboxyls, wie bei dem Carbäthoxylglycylglycinester (l. c.). Nur die B. von Azlactonen wurde hier nicht beobachtet.

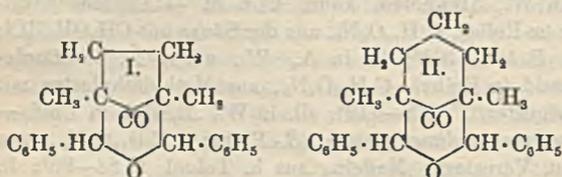
Versuche. *N-Carbomethoxyl- $\beta$ -aminobuttersäure*,  $C_6H_{11}O_4N$ , aus Aminosäure, n-Lauge, chlorkohlensaurem Methyl u. calc. Soda; Nadeln, aus Ä., F. 90—91° (korr.); sll. in W. u. organ. Mitteln, swl. in PAe. — *N-Carbomethoxyl- $\beta$ -aminobutyrylamid*,  $C_6H_{12}O_3N_2$ , aus der Säure mit Thionylchlorid u.  $NH_3$ ; Nadeln, F. 141—142°; ll. in W.,  $CH_3OH$ ; swl. in Ä. — *Carbomethoxyl- $\beta$ -aminobutyryl-N-phenylglycinester*,  $C_{10}H_{22}O_5N_2$ , aus dem Chlorid der Säure  $C_6H_{11}O_4N$  in Ä. mit N-Phenylglycinester; Tafeln, aus A., F. 94,5—95,5°; sll. in A., swl. in W. — Das entsprechende Glycin entsteht mittels n-Lauge u. Säure u. gibt mit  $NH_3$  das Salz  $C_{11}H_{21}O_5N_3$ , Blättchen, aus  $CH_3OH$ -Ä., ll. in W.,  $CH_3OH$ ; schwerer in A. —  *$\beta$ -Aminobutyryl-N-phenylglycin*,  $C_{17}H_{18}O_5N_2$ ; aus dem Diester mit n. KOH im Wasserbad. — *Carbomethoxyl- $\beta$ -aminobutyryl-glycinäthylester* ( $\alpha$ -Reihe),  $C_{10}H_{18}O_5N_2$ , aus dem Chlorid der Säure  $C_6H_{11}O_4N$  in Chlf. mit Glycinester; Nadeln, aus Ä. oder Essigester, F. 99—100°; ll. in A., zll. in W., wl. in Ä. — Die freie Säure  $C_8H_{11}O_5N_2$  bildet Nadeln, aus Essigester, F. 135—136°; ll. in W., Alkoholen, kaum l. in Ä. — *Carbomethoxyl- $\beta$ -aminobutyryl-glycinmethylester* ( $\alpha$ -Reihe),  $C_9H_{16}O_5N_2$ , aus der Säure mit  $CH_3OH \cdot HCl$ ; Nadeln, aus Aceton + PAe., F. 101—103°; ll. in A., W., wl. in Ä. — *Carbomethoxyl- $\beta$ -aminobutyryl-glycinamid* ( $\alpha$ -Reihe),  $C_8H_{10}O_4N_3$ , aus Methyläthylester mit  $CH_3OH \cdot NH_3$ , Prismen, aus Essigester, F. 118—119°; sll. in W., A., swl. in Chlf. — *N'- $\beta$ -Aminobutyryl-glycin-N-carbonsäuredimethylester* ( $\beta$ -Reihe),  $C_9H_{16}O_5N_3$ , aus Methyläthylester mit n. KOH u. Verestern; Nadeln, aus h. Toluol, F. 84—85°; ll. in A., W., wl. in Ä. —  *$\beta$ -Ureidobutyryl-glycinamid* ( $\beta$ -Reihe),  $C_7H_{14}O_2N_4$ , aus dem Dimethylester der  $\beta$ -Reihe mit  $CH_3OH \cdot NH_3$ ; Tafeln, aus absol. A. +  $H_2O$ , F. wasserfrei, 180—182°, wasserhaltig wird es bei 95—100° fl., dann wieder fest; ll. in W. — *N'-Carbäthoxylglycyl- $\beta$ -aminobuttersäureester* ( $\alpha$ -Reihe),  $C_{11}H_{20}O_5N_2$ , aus  $\beta$ -Aminobuttersäureester u. dem Chlorid aus Carbäthoxylglycin; Nadeln, aus Lg., F. 56—58°; sll. in Aceton, Alkoholen, zwl. in k. Ä. — Die freie Säure gibt das  $NH_4$ -Salz  $C_9H_{19}O_5N_3$ , wasserhaltige Tafeln oder wasserfreie Prismen, aus  $CH_3OH$ -Ä., ist hygroskop.; wird bei höherer Temp. verändert. — *N'-Glycyl- $\beta$ -aminobuttersäure-N-carbonsäurediäthylester* ( $\beta$ -Reihe),  $C_{11}H_{20}O_5N_3$ , aus  $\alpha$ -Diester mit n. NaOH bei 100° u. Verestern; Nadeln, aus Lg., F. 103—104°; ll. in A., wl. in W., swl. in Ä. — *Ureidoacetyl- $\beta$ -aminobuttersäureamid* ( $\beta$ -Reihe),  $C_7H_{14}O_3N_4$ , aus  $\beta$ -Diester mit  $CH_3OH \cdot NH_3$ ; Blättchen, aus absol. A., enthält 1 Mol.  $H_2O$ , sintert um 95—100°, schm. gegen 172° (Zers.), sll. in W., wl. in Ä. — *Carbäthoxylglycyl- $\beta$ -aminobuttersäureamid* ( $\alpha$ -Reihe),  $C_9H_{17}O_4N_3$ , aus  $\alpha$ -Diester; Nadeln, aus Aceton, F. 130—131°; sll. in W., Alkoholen, swl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1528—34. Berlin, Univ.)

BUSCH.

Charles Dufraisse und J. E. Viel, *Laboratoriumsnotiz. Über  $\alpha$ -Chlorstyrol.* Davon ausgehend, daß  $\alpha$ -Chlorstyrol,  $C_6H_5CCl : CH_2$ , sehr wahrscheinlich das primäre Einw.-Prod. von  $PCl_5$  auf Acetophenon ist (vgl. BOURGUEL, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1629; C. 1925. I. 1291), u. daß es darauf ankommt, die Anlagerung des frei gewordenen HCl zu verhindern, haben Vff. das folgende Darst.-Verf. ausgearbeitet. — In einem mit Kühler u. Tropftrichter versehenen Kolben vermischt man 260 g  $PCl_5$  u. 250 g grobzerkleinerte Glasscherben, gibt 125 ccm PAe. (Kp. 50—80°) zu, erhitzt zum Sd. u. läßt, so schnell es der Rückfluß gestattet, ein Gemisch von 150 g Acetophenon u. 225 ccm PAe. eintropfen.

Nach Erkalten wird die Lsg. abdekantiert, der PAe. u. das meiste  $\text{POCl}_3$  im Vakuum aus einem Bad von  $25^\circ$  abdest., der Rüststand auf 1 kg Eis gegossen, das Öl mit  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen, getrocknet u. im Vakuum mit Kolonne rektifiziert. Das Prod. wird wegen seiner Luftempfindlichkeit direkt in Einschmelzgefäßen aufgefangan u. zugeschmolzen bis zur nächsten Rektifikation darin belassen. Ausbeute ca. 54%. Das reine  $\alpha$ -Chlorstyrol bildet eine aromat. riechende Fl., Kp.,  $64^\circ$ , F.  $-24$  bis  $-23^\circ$ , D.<sub>4</sub> 1,1224, D.<sub>20</sub><sup>5</sup>, 1,1029,  $n_D^{20,5} = 1,5584$ , Mol.-Refr. 40,51 statt 39,94. Oxydiert sich an der Luft rapide unter B. von Benzoylchlorid,  $\text{CH}_2\text{O}$  u. Kondensationsprodd., ist aber auch im Vakuum nicht unbegrenzt haltbar. Von alkoh. KOH wird das Cl selbst beim Erhitzen unter Druck nur langsam eliminiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 874—79.) LINDENBAUM.

A. Haller und R. Cornubert, *Über die Konstitution des durch Alkylierung nach der Natriumamidmethode gewonnenen Dimethyl-cyclo-pentanons und Dimethyl-cyclo-hexanons.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 315; C. 1924. II. 1580.) Zur endgültigen Feststellung der Konst. des durch direkte Methylierung gewonnenen Dimethyl-cyclo-pentanons wurde das Benzaldehyd-Kondensationsprod.  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$  näher untersucht. Es bildet Nadeln aus A., F.  $129,5^\circ$  (korr.), derbe Krystalle aus Bzl. mit  $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ , F.  $114-115^\circ$  (korr.). Die geschm. M. erstarrt glasig u. krystallisiert äußerst langsam. Vf. geben der Verb., in Analogie mit ähnlichen Kondensationsprodd. von PETRENKO-KRITSCHENKO u. VORLÄNDER, die Formel I. eines Tetra-

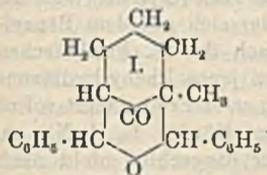


hydroxyronderiv. Die schon l. c. angegebene B. von I. aus dem Methylierungs-Dimethyl-cyclo-pentanon mit Benzaldehyd + HCl-Gas bei  $-15^\circ$  wurde nochmals mit aller Sicherheit bestätigt. Besonders eignet sich dafür

der Nachlauf des Hauptprod. vom Kp.<sub>745</sub>  $145-148^\circ$  (korr.). Daraus geht hervor, daß das Methylierungs-Dimethyl-cyclo-pentanon eine kleine Menge  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylderiv. enthält. — Letzteres kondensiert sich auch mit anderen aromat. Aldehyden. Mit p-Toluyaldehyd: Verb.  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , Krystalle aus A., F.  $146^\circ$  (korr.), l. in A., sd. A., sl. in Bzl. Mit Cuminaldehyd: Verb.  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , Krystalle, F.  $192^\circ$  (korr.), swl. in sd. A. — Das Methylierungs-Dimethyl-cyclo-hexanon (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 700; C. 1920. I. 891) hatte mit Benzaldehyd-HCl außer dem Benzylidenderiv. zwei Verbb., angeblich beide von der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , FF.  $119-120^\circ$  u.  $196-197^\circ$  (korr.), geliefert. Über die Verb. vom F.  $119-120^\circ$  vgl. nachst. Ref. Die andere Verb. wurde aus s. Dimethyl-cyclo-hexanon u. Benzaldehyd wie oben erhalten u. ist daher nach II. zu formulieren. Kp.<sub>27</sub>  $266-268^\circ$  (korr.), Nadeln aus A., F.  $197-198^\circ$  (korr.), derbe Krystalle aus Bzl. mit  $1\text{C}_6\text{H}_6$ , wl. in A. u. sd. A., sl. in Bzl. Das Methylierungs-Dimethyl-cyclo-hexanon enthält demnach  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylderiv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1988—93.) LINDENBAUM.

A. Haller und R. Cornubert, *Über die Konstitution des durch Alkylierung nach der Natriumamidmethode gewonnenen Dimethyl-cyclo-pentanons und Dimethyl-cyclo-hexanons.* (Vgl. vorst. Ref.). Das Nebenprod. vom F.  $119-120^\circ$  (korr.) ist ein Deriv. des  $\alpha$ -Methyl-cyclo-hexanons. — Läßt man mol. Mengen des letzteren u. Benzaldehyd in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. 24 Stdn. stehen, so gewinnt man aus der erstarrten M. fast nur Benzyliden- $\alpha$ -methyl-cyclo-hexanon, F.  $60^\circ$ ; Semicarbazon, F.  $214-215^\circ$ . Ein in sehr geringer Menge isoliertes Nebenprod. vom F.  $143-144^\circ$  wurde nicht untersucht. — Sättigt man jedoch das Gemisch derselben Komponenten bei  $-15^\circ$  mit HCl u. läßt 48 Stdn. stehen, so erhält man 2 Hauptprodd.: eine bewegliche Fl. vom Kp.<sub>35</sub>  $182-183^\circ$ , in der mittels des Semicarbazons obige Benzylidenverb. er-

kannt wurde, u. eine gelbe, höchst viscose Fl. vom  $Kp_{35}$  240—260°. Krystallisation aus A. liefert Nadeln der Formel  $C_{21}H_{22}O_2$ , F. 120° (korr.), wl. in k. A., sl. in k. Bzl., gebildet aus 2 Moll. Aldehyd + 1 Mol. Keton —  $1 H_2O$ . Aus Bzl. erhält man bei ungestörter Krystallisation große Krystalle mit  $1 C_6H_6$ , F. 91—92°, nach Wiedererstarren 108—118°, bei gestörter Krystallisation solche mit  $\frac{1}{2} C_6H_6$ . Oxim, F. 224 bis 226° (korr.). Danach ist die Verb. ident. mit dem eingangs angeführten Nebenprod., u. Vff. geben ihr, analog den im vorst. Ref. beschriebenen Verbb., Formel I. In der gleichen Weise ist das Nebenprod.  $C_{23}H_{28}O_2$  vom F. 148—150° (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 973; C. 1920. III. 85) zu formulieren, es leitet sich vom  $\alpha, \alpha'$ -Methyläthyl-cyclo-hexanon ab. Methyl-n-propyl-cyclohexanon gibt mit Benzaldehyd hauptsächlich Benzyliden- $\alpha, \alpha'$ -methyl-n-propyl-cyclo-hexanon, F. 25°, u. sehr



wenig der Verb.  $C_{21}H_{28}O_2$ , F. 136—137° (korr.), nach I. als Deriv. des  $\alpha, \alpha'$ -Methyl-n-propyl-cyclo-hexanon zu formulieren. — Das Benzaldehyd-HCl-Verf. gestattet somit die nach dem  $NH_2Na$ -Verf. gewonnenen Alkylierungsprodd. zu charakterisieren u. die Zus. des ursprünglichen Gemisches zu erkennen. Dimethyl-cyclo-pentanon besteht zu höchstens 5% aus dem s. u. zu mindestens 95% aus dem a. Dimethyl-cyclo-hexanon zu mindestens 80% aus dem a. Isomeren u. enthält außer dem s. Isomeren ein wenig  $\alpha$ -Methyl-cyclo-pentanon. Das Verf. ist bzgl. beider Komponenten allgemeiner Verwendbarkeit fähig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 81—85.) LB.

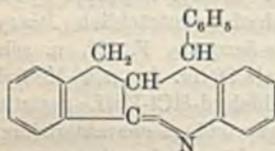
**I. Kondakow und S. Saprikin, Über die Chemie der Terpene. II. Synthese der Diterpene. Geschichtlicher Teil.** (I. vgl. S. 1031.) Ausführlicher geschichtlicher Überblick mit Tabellen über die Chemie der natürlichen u. synthet. Diterpene. Betreffs der letzteren ist zusammenfassend zu sagen: Die bisher bekannten physikal. u. chem. Angaben sind ungenügend u. wenig übereinstimmend. Die opt. Aktivität der benutzten Monoterpene verschwindet im allgemeinen bei der Polymerisation. — Die aus bicycl. Terpenen mit einer u. aus monocycl. Terpenen mit zwei Doppelbindungen hervorgehenden Diterpene haben fast ident. physikal. Eigenschaften. — Die aus gesätt. monocycl. Terpenen oder solchen mit einer Doppelbindung hervorgehenden Diterpene haben niedrigere D.D. als die vorigen u. sind opt.-akt. — Die unter der Bezeichnung „Kolophene“ beschriebenen Diterpene sind deutlich verschieden von einander. Die Semmlerschen Diterpene aus  $\alpha$ -Pinen u. Kautschuk sind einander sehr ähnlich. — Die synthet. Diterpene geben im Gegensatz zu den natürlichen im allgemeinen keine wohldefinierten Derivv. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 918—34.) LINDENBAUM.

**G. Vavon und P. Peignier, Über die Darstellung des aktiven i-Borneols.** Vff. haben zwei brauchbare Verf. zur Darst. von *i*-Borneol ausgearbeitet. — 1. Die Mg-Verb. aus Pinenchlorhydrat wird bei niedriger Temp. oxydiert (vgl. VAVON u. BERTON, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 218; C. 1923. III. 304), das Gemisch von Borneol u. *i*-Borneol in der Kälte in die Na-Verbb. u. diese mit Phthalsäureanhydrid in die Phthalate übergeführt. Diese werden mit wss. NaOH bei 40° partiell (z. B. zu 56%) verseift u. dadurch das *i*-Borylphthalat von 45% auf ca. 88% angereichert, da es viel langsamer verseift wird als das Isomere. Nach mehrfacher Krystallisation aus 65%ig. A. wird verseift. Aus 3 kg Pinenchlorhydrat wurden 200 g reines *i*-Borneol erhalten. — 2. Man hydriert Campher in Eg. (+ Pt) bis zur Aufnahme von ca.  $1\frac{1}{3}$  Moll. H. Bei weiterer Hydrierung entsteht  $C_{10}H_{18}$ . Das beide Borneole (davon ca. 90% *i*-Verb.) enthaltende Rk.-Prod. wird wieder in das Phthalatgemisch übergeführt u. dieses durch Krystallisieren gereinigt. — *i*-Borylphthalat,  $[\alpha]_{578} = -82^\circ$  (nach 1.),  $-85^\circ 20'$  (nach 2.). *i*-Borneol,  $[\alpha]_{578} = -34^\circ$

(nach 1.), —35° 10' (nach 2.). Sämtliche Messungen in absol. A.,  $c = 0,05$ . (C. r. d. l. Acad. des sciences 181. 183—84.)

LINDENBAUM.

Hermann Leuchs und Kurt Winzer, *Über die Umsetzung des 2-Benzylhydrindonphenylhydrazons mit Phenylhydrazin*. Die für die aus 2-Benzyl-1-hydrindon mit Phenylhydrazin bei 130° erhaltene Verb.  $C_{26}H_{25}N_3$  früher (vgl. LEUCHS, WUTKE u. GIESELER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2214; C. 1913. II. 771) in Betracht gezogenen Formeln treffen nicht zu. Ihre B. führt über die Base  $C_{23}H_{17}N$  (vgl. die Verss.), die ihrer Formel nach einem Körper entspricht, der sich aus dem Benzylhydrindonphenylhydrazon durch Abspaltung von  $NH_3$  nach der E. Fischerschen Indolsynthese ergeben muß. Es erfolgt also beim Erhitzen jenes Phenylhydrazons mit Phenylhydrazin zuerst eine Art *Indolsynthese*, u. das erste Prod. lagert sofort Phenylhydrazin zu dem Körper  $C_{26}H_{25}N_3$  an. Vf. nehmen an, daß der Ringschluß nicht nach der tertiären CH-, sondern nach der  $CH_2$ -Gruppe des Benzyls hin geht, die durch die Nähe des  $C_9H_5$  reaktionsfähig gemacht ist. Demnach würde ein Dihydrochinolinring entstanden sein u. das Prod. wäre:  $\beta, \alpha$ -Benzylen- $\gamma$ -phenyl- $\beta, \gamma$ -dihydrochinolin (s. nebenst.).



Versuche. Verb.  $C_{26}H_{25}N_3$ , aus Benzylhydrindon + 4 Tln. Phenylhydrazin bei 130°; aus h. Toluol; gibt mit  $H_2SO_4$  u. Fe(III)-Salz smaragdgrüne Lsg.; bleibt mit  $CH_3OH-NH_3$  bei 100° unverändert; mit Alkali in sd. A.: Änderung des F., aus h. Toluol, F. 195—204°; es handelt sich vielleicht um räumliche Umlagerungen, da das Mol. 2 oder 3 asymm. C-Atome enthält. — *Diacetylderiv.*  $C_{26}H_{23}O_2N$ , aus Verb.  $C_{26}H_{25}N_3$  mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bei 100°; Tafeln, aus Ä., F. 155—157°; wl. in w. PAe., Alkohole verändern ihn. — *Monoacetylmethoxyverb.*,  $C_{26}H_{23}O_2N$ , aus der Diacetylverb. beim Umlösen aus h.  $CH_3OH$ ; Tafeln, F. 164—166°; ll. in Chlf., zll. in A.;  $H_2SO_4$  gibt eine schwach grüngelbe Lsg., die mit Eg. farblos wird; alkoh.  $FeCl_3$  färbt nicht. — *Monoacetyläthoxyderiv.*  $C_{28}H_{25}O_2N$ , B. ebenso mit A.; Tafeln, aus absol. A., F. 125—127°; ll. in Ä. — Das Diacetyl- u. das Acetylmethoxyderiv. geben in h. Eg. mit konz. HCl, auch mit Eg. allein oder mit Phenylhydrazin bei 130° Verb.  $C_{24}H_{19}O_2N$ , Prismen, aus Aceton, F. 196—198°; ll. in Chlf., wl. in w. Ä.; alkoh. HCl veräthert den Körper nicht. — *Bromid*  $C_{24}H_{19}O_2NBr$ , aus dem Diacetyl- oder dem Acetylmethoxy- oder dem Monoacetylkörper in Eg. mit Br-Eg.; beim ersten u. letzten fällt ein Perbromid, rötliche Krystalle, F. ca. 170° (Zers.) aus; nach Erhitzen auf 100° u. Versetzen mit  $SO_2$  farblose Nadeln, aus h.  $CH_3OH$  oder 30 Tln. h. Eg., sintert von 246° an, F. 251 bis 253°; kaum l. in Ä.; unl. in Laugen; alkoh.  $FeCl_3$  färbt nicht; das Br ist nach dem Verh. gegen Na-Äthylat arom. gebunden. — Der Diacetylkörper gibt in Eg. mit Cl bei 20° bei längerem Einleiten das Chlorid  $C_{24}H_{19}O_2NCl_2$ , Nadeln, aus w. A., F. 265°, bei kürzerem Einleiten das Chlorid  $C_{24}H_{20}O_2NCl$ , Blättchen, aus A., F. 238°. — *Dibenzoylverb.*  $C_{30}H_{23}O_2N$ , aus Verb.  $C_{26}H_{25}N_3$  mit Benzoesäureanhydrid u. Natriumbenzoat bei 100° neben a,b-Dibenzoylphenylhydrazin; Prismen, aus w. Ä., F. 191—193°; sll. in Chlf., ll. in w. Eg., zwl. in h. A.; unl. in 2-n. Lauge; l. in  $H_2SO_4$  gelb, Fe(III)-Salz färbt dann schwach grün. — *Monobenzoylmethoxyverb.*  $C_{30}H_{23}O_2N$ , aus der Dibenzoylverb. in sd.  $CH_3OH$ ; Tafeln, aus h.  $CH_3OH$ , F. 163 bis 164°; zll. in w. Ä., alkoh.  $FeCl_3$  färbt nicht. — *Monobenzoylverb.*  $C_{20}H_{15}O_2N$ , aus der Dibenzoylverb. in Eg. bei 100° + 12-n. HCl; Säulen, aus h.  $CH_3OH$ , F. 160—161°; wl. in Ä. — *Bromid*  $C_{20}H_{15}O_2NBr$ , aus der Dibenzoylverb. in Eg. mit Br; Prismen, aus h. Eg., F. 208—209°; sll. in Chlf., wl. in h. A. — *Monophthaloylderiv.*,  $C_{30}H_{21}O_2N$ , aus Phthalsäureanhydrid u. Na-Acetat u. Verb.  $C_{26}H_{25}N_3$  bei 130°; Tafeln, aus h. Eg., F. 256—258°; meist swl.;  $H_2SO_4$  l. gelb, Fe(III)-Salz

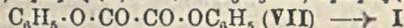
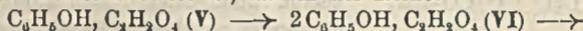


628; C. 1923. III. 140. 1924. I. 2250) u. neuerdings dargestellten Spirane des Indandions farblos. Demnach besitzt der Spiran-C keine chromophoren Eigenschaften.

*Indandion- $\gamma$ -valerolacton-2,2-spiran* (IV.), F. 120—121°. Aus *2-Allyl-2-carbox-äthylindandion* (F. 69°) u. HBr (D. 1,78). — *5-Bromderiv.*, F. 154°. — *Indandion-1-methylindan-2,3-spiran* (V.), F. 129—131°. Aus *2-Phenyl-2-allylindandion* (F. 75°) über das Bromhydrat mit  $\text{AlBr}_3$ . — *Indandionindanon-2,3-spiran* (VI.), F. 170—171°. Aus *Phenylindandionyllessigsäureäthylester* (F. 105°) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 916—18.) LINDENBAUM.

**Fritz Feigl und Riva Kobiliansky, Über Vorverbindungen bei der Veresterung von Oxalsäure mit Phenolen.** Zweck der Arbeit war die Isolierung von „Vorverb.“ bei der Einw. von Phenolen auf Oxalsäure, wie sie bereits in vielen anderen Fällen bekannt sind. Unter der Annahme, daß die Anlagerung des Phenols (Ph) entsprechend den bisher beschriebenen Additionsverb. mit Äthern usw. (PFEIFFER, Organ. Molekülverb. S. 253—55 [1922]) am doppelt gebundenen O der Carbonylgruppen erfolgen dürfte, sowie bei Berücksichtigung der Tatsache, daß saure Phenylester der Oxalsäure noch nicht gefunden worden sind, dürfte die Veresterung der Oxalsäure (Oxs) über folgende Stadien verlaufen:

(1)  $1\text{Ph}, 1\text{Oxs} \rightarrow (2) 2\text{Ph}, 1\text{Oxs} \rightarrow (3) 2\text{Ph}, 1\text{Oxs}, \text{E} \rightarrow \text{Phenyloxalat} + \text{H}_2\text{O}$  (E = Entwässerungsmittel). Verb. vom Typus 1 wurden mit *Phenol*, *p-Kresol* u. *Hydrochinon* erhalten, solche vom Typus 2 mit *Phenol*,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Naphthol* u. *ar-Tetrahydro- $\beta$ -naphthol*; sie gehen durch Einw. von  $\text{POCl}_3$  leicht in die betreffenden Ester über. Verb. vom Typus 3 konnten nicht isoliert werden. Die Bindung der Moll. in den Vorverb. dürfte durch Nebenvalenzbindung zwischen dem phenol. H u. dem Carbonyl-O der Oxs erfolgen; dafür spricht die Unfähigkeit von  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  u.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  zur B. von Vorverb. sowie der Umstand, daß Oxalsäureester noch Phenole addieren können. Erhalten wurden:  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (I),  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$  (II),  $2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (III) u.  $2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$  (IV). Daß sich die Vorverb. gerade bei den Phenolen so leicht isolieren lassen, hängt offenbar mit der leichten Beweglichkeit u. dem ungesätt. Charakter des phenol. H-Atoms zusammen; dessen Besonderheit wird verständlich durch die Annahme einer valenzmäßigen Zugehörigkeit des O-Atoms zum gesamten Affinitätsfeld der C-Doppelbindungen. Hydrierte Phenole u. Alkohole gaben keine beständigen Additionsverb. Bemerkenswert ist, daß in der Reihe:

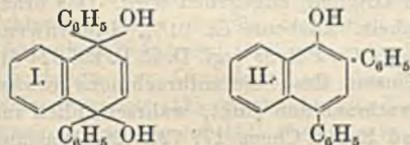


die beiden ersten Verb. rhomb. wie die Addenden, III monoklin wie wasserhaltige Oxs u. I wieder rhomb. krystallisieren (Krystallformen bestimmt von H. LESTMEYER). Wasser zers. alle Additionsverb.

Versuchsteil: *Phenol-Oxalsäure* V. Darst. aus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  u. entwässerter Oxalsäure in äquimolaren Mengen durch 1std. Schmelzen; Krystalle aus Eg., F. 98°. — *Bisphenol-Oxalsäure* VI. Man kocht die Bestandteile (Phenol im Überschuß) 3 Stdn. am Rückflußkühler; krystallin. Mehl, F. 127°, Ausbeute 95%. — *Diphenylloxalat* VII. Man trägt die Bestandteile in Pyridin ein u. fügt 2 Moll.  $\text{POCl}_3$  zu. Ausbeute 50%; ident. mit Verb. von NENCKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 25. 282 [1882]). Aus VI u.  $\text{POCl}_3$  in Pyridin. — *Bisphenol-Diphenylloxalat* I. Aus VII u. überschüssigem Phenol in  $\text{CCl}_4$  am Rückflußkühler, Krystalle, F. 106°. — *Bisphenol-Dimethylloxalat* II. B. analog I; Krystalle, F. 123°. — *Bis-ar-tetrahydro- $\beta$ -naphthol-Oxalsäure*,  $2\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{OH}, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . B. Im Schmelzfluß (Phenol im Überschuß); rhomb. Krystalle, F. 155°. — *Bis-ar-tetrahydro- $\beta$ -naphthylloxalat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}$ . B. Mit 50% Ausbeute analog VII; monokline Krystalle, F. 149°. — *Bis-ar-tetrahydro- $\beta$ -naphthol-Diphenylloxalat* III. Krystalle, F. 122°. — *Bis-ar-*

*tetrahydro-β-naphthol-Dimethyloxalat* IV. Krystalle, F. 147°. — *Bis-β-naphthol-Oxalsäure* u. *Bis-α-naphthol-Oxalsäure*,  $2C_{10}H_7 \cdot OH, C_2H_2O_4$ , dargestellt nach SMITH u. STAUB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1740 [1884]), zeigten die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften. — *Di-β-naphthoxyloxalat*,  $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . Aus der Vorverb. u.  $POCl_3$  in Pyridin; Ausbeute ca. 50%; Krystalle aus Eg., F. 189°. — *p-Kresol-Oxalsäure*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH, C_2H_2O_4$ . Aus 62 g p-Kresol u. 3,1 g Oxalsäure bei Wasserbadtemp.; weiße Krystalle, F. 56°. Trotz großen Überschusses an Kresol gelingt nie die Isolierung der Verb. vom Typus 2. — *p-Tolyloxalat*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Durch Einw. von  $POCl_3$  auf p-Kresol u. Oxalsäure in Pyridin; Krystalle aus absol. A., F. 147°. — *Hydrochinon-Oxalsäure*,  $C_6H_4(OH)_2, C_2H_2O_4$ . Durch Zusammenschmelzen von 2 Moll. Hydrochinon u. 1 Mol. Oxalsäure u. Umkrystallisieren aus Eg., weiße Nadeln, F. 197°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1483—88. Wien, II. Chem. Univ.-Inst.) HERTER.

**A. Frassen**, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Naphthochinone*. I. *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf α-Naphthochinon*. Im Anfang wurden mol. Mengen α-Naphthochinon u.  $C_6H_5MgBr$  zur Rk. gebracht, so daß die Möglichkeit zur B. des einfachen Chinols gegeben war. Da aber außer wenig des unten beschriebenen Dichinols nur ein Gemisch gefärbter Verbindungen erhalten wurde, aus dem eine einheitliche Substanz nicht zu isolieren war, so wurde



in der Folge immer mit 2 Moll.  $C_6H_5MgBr$  gearbeitet. — *1,4-Dioxy-1,4-diphenyldihydronaphthalin*,  $C_{22}H_{18}O_2$  (I). Die äth. Grignardslg. wird zum Sd. erhitzt, das α-Naphthochinon befindet sich in einem Soxhletaufsatz u. kommt so all-

mählich zur Rk. Zuerst bildet sich immer ein grüner Nd., der schnell verschwindet, um in ein braunes, sehr viscoses Prod. überzugehen. Daneben entsteht bei weiterem Fortschreiten der Rk. ein fast farbloses körniges Prod. Schließlich verschwindet der grüne Nd. immer langsamer, so daß die ganze zähe M. tiefgrün gefärbt wird. Die übliche Aufarbeitung u. umständliche Reinigung mit Ä., A. u. Bzl. liefert mit geringer Ausbeute farblose, wahrscheinlich orthorhomb. Prismen, F. 207—208°, zl. in Essigester, Bzl., Chlf.,  $CCl_4$ , Aceton, wl. in A., Ä., Eg., fast unl. in PAe., bemerkenswerterweise unl. in Alkalien. — *1,4-Diphenylnaphthalin*,  $C_{22}H_{18}$ , entsteht aus I. durch Red. mit Zn-Staub in sd. Eg. (16 Stdn.). Das Rohprod. wird in Bzl. aufgenommen, der Rückstand dieser Lsg. nach Waschen mit Eg., W. u. sd. A. aus Chlf.-PAe. umkrystallisiert. Mkr. Nadeln, F. gegen 308°, l. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., swl. in A., Eg., unl. in PAe., W. — Von HJ wird I. nicht angegriffen. — Acetyliert man I. mit Acetanhydrid + konz.  $H_2SO_4$  (Wasserbad, 1 Stde.), so bildet sich unter Abspaltung von  $H_2O$  u. mol. Umlagerung das *Acetylderiv. des 2,4-Diphenyl-1-naphthols*,  $C_{24}H_{18}O_2$  (nach II.), nach gründlicher Vorreinigung Kryställchen aus A., F. 163°, l. in Bzl., Chlf., sonst wl. Die Konst. folgt aus der Oxydation mittels  $Na_2Cr_2O_7$  in Essigsäure zu mol. Mengen o-Benzoylbenzoesäure u. Benzoesäure, während ein 1,4-Diphenyl-2-naphtholderiv. o-Dibenzoylbenzol hätte liefern müssen. — *2,4-Diphenyl-1-naphthol*,  $C_{22}H_{18}O$  (II). Aus dem vorigen mit sd. alkoh. KOH. Nadeln aus 70%<sub>ig</sub>. Essigsäure, F. 143—144°, l. außer in PAe., W. — Auch die Oxydation von I. unter denselben Bedingungen wie oben liefert glatt o-Benzoylbenzoesäure u. Benzoesäure (daneben in sehr geringer Menge ein rotes Prod., F. gegen 240°). Die auch hierbei eintretende mol. Umlagerung ist wohl zurückzuführen auf das Bestreben von I., aus der chinoiden Form in die gewöhnliche Naphthalinform überzugehen, wie es von den echten Chinolen her bekannt ist. — Verss., beide OH-Gruppen in I. durch ein Deriv. zu kennzeichnen, waren ohne Er-

folgt; wahrscheinlich liegt ster. Behinderung vor. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 902—13. Lüttich, Univ.)

LINDENBAUM.

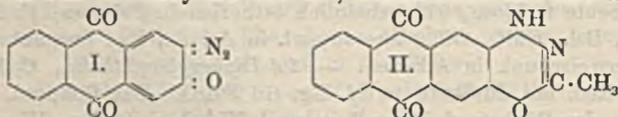
**B. Lantz und A. Wahl**, *Über Darstellung und Eigenschaften der Arylimino-naphthochinone*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 93; C. 1923. III. 1361.) Schon referiert nach C. r. d. l'Acad. des sciences (vgl. S. 1156 u. vorhergehende Arbeiten). Nachzutragen ist: Gibt man zur Lsg. von 1-Phenylimino-2-naphthochinon in verd. Aceton einige Tropfen konz. HCl u. gießt die alsbald entfärbte Lsg. in Na-Acetalzsg., so erhält man einen roten Nd. des bekannten 2-Oxy-4-phenylimino-1-naphthochinons. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 890—901. Saint-Denis, Société des Matières col. et Prod. chim.)

LINDENBAUM.

**Max Phillips**, *Über die Darstellung von 2-Aminoanthrachinon aus Phthalsäureanhydrid und Chlorbenzol*. Ein Gemisch von 1 Mol. Phthalsäureanhydrid u. 5 Moll. Chlorbenzol wird mit 1 Mol.  $Al_2Cl_6$  versetzt u. bis zum Aufhören der HCl-Entw. (ca. 8 Stdn.) auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Zers. mit Eiswasser wird das Chlorbenzol mit Dampf übergetrieben u. der Rückstand aus Soda umgefällt. Die mit ca. 77% Ausbeute erhaltene Chlorbenzoylbenzoesäure ist rein. Sie wird mit der 6-fachen Menge konz.  $H_2SO_4$  4 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt, das Rohprod. mit Soda gewaschen u. mit Bzl. extrahiert. Ausbeute an 2-Chloranthrachinon ca. 97%. Dieses wird mit der 20-fachen Menge  $NH_4OH$  (D. 0,90) 6 Stdn. auf  $220^\circ$  erhitzt, wofür eine besondere Apparatur (Abbildung im Original) angegeben wird. Das erhaltene 2-Aminoanthrachinon ist von 95%ig. Reinheit. Ausbeute ca. 91%. Die Anwendung von Katalysatoren wie  $CuSO_4 + 5H_2O$  oder Cu-Pulver (vgl. D. R. P. 295624 [1912]) ist nicht vorteilhaft; zwar wird der Umsatz des Chloranthrachinons etwas beschleunigt, aber die Ausbeute an Aminoanthrachinon sinkt, wahrscheinlich infolge B. von Oxyanthrachinon. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 17. 721—25. Washington, Bureau of Chemistry.)

LINDENBAUM.

**Muncnari Tanaka**, *Über die Chinondiazide der Anthrachinonreihe. 2-Diazo-3-nitroanthrachinon*. Durch Diazotieren von 3-Nitro-2-aminoanthrachinon in konz.  $H_2SO_4$ . Gelbe Nadeln, die bei  $133^\circ$  explodieren. — Anthrachinon-2,3-chinondiazid,  $C_{14}H_8O_3N_2 + \frac{3}{4}C_4H_6O_3$  (I.). Man erhitzt in einem Bad 0,5 g (nicht mehr!) des vorigen mit 25 cem Acetanhydrid auf  $95^\circ$ , nimmt sofort aus dem Bad heraus u.

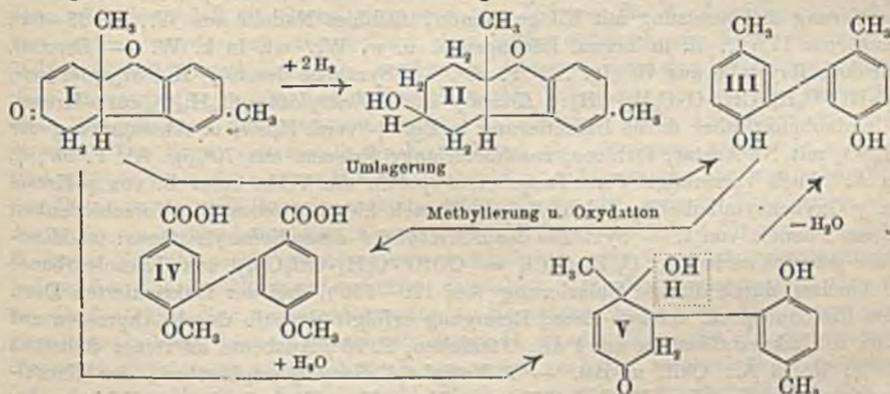


läßt abkühlen. Nach Waschen mit Aceton rote, metallglänzende Krystalle mit  $\frac{3}{4}$  Mol. Acetanhydrid, Zers. bei  $227^\circ$  nach Braunfärbung bei  $160^\circ$ , sehr empfindlich gegen Alkali. Die Lsgg. sind rot.  $H_2SO_4$ -Lsgg. blau, mit W. unverändert fällbar. Oxydiert Phenylhydrazin unter N-Entw. Kuppelt mit R-Salz langsam blau. — 2-Oxyanthrachinonyl-3-hydrazin,  $C_{11}H_{10}O_3N_2$ . Zur Suspension von I. in verd. NaOH gibt man  $Na_2S_2O_3$  im Überschuß, erwärmt die fuchsinrote Lsg. auf ca.  $60^\circ$ , filtriert u. säuert nach Erkalten an. Braunrote Nadeln aus Aceton, Zers. bei  $335^\circ$ . — 2-Methyl-5,6( $\beta,\beta'$ )-anthrachinon-1-ox-3,4-diazin,  $C_{16}H_{10}O_3N_2$  (II). Durch Kochen des vorigen mit Acetanhydrid bis zur Entfärbung. Weiße Nadeln, F.  $314^\circ$ . — Anthrachinon-1,2-chinondiazid,  $C_{14}H_8O_3N_2 + \frac{3}{4}C_4H_6O_3$ . Analog aus 1-Nitro-2-aminoanthrachinon. Rote Blättchen, dem Isomeren sehr ähnlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 180—82.)

LINDENBAUM.

**Rudolf Pummerer, Hans Puttfarcken und Paul Schopflocher**, *Die Dehydrierung von p-Kresol*. 8. Mitt. über die Oxydation der Phenole. (7. Mitt. vgl. PUMMERER, MELAMED u. PUTTFARCKEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3116; C. 1923. I. 57.) Fortsetzung der Unterss. über das aus p-Kresol durch Oxydation mit

K-Ferricyanid erhaltene Keton  $C_{14}H_{14}O_2$ , dem jetzt die Konst. I zugeteilt wird. — Verschiedene andere mögliche Formulierungen des Ketons werden erörtert. Die Chinolätherformel  $O : C_6H_4 : (CH_3)(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$  schied aus, da sich durch Red. kein p-Kresol zurückgewinnen ließ. Die Ketoformel  $O : C_6H_4 : (H)(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$  ist unwahrscheinlich, da diese mit Alkali die wahre Phenolform  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  hätte liefern müssen; das Acetat dieser wahren Phenolform wurde auf anderem Wege synthetisiert u. lieferte bei der Verseifung ein in Alkali l. Phenol, das aber leicht p-Kresol abspaltete u. infolgedessen nicht mit dem Keton  $C_{14}H_{14}O_2$  ident. sein kann. Die Aufklärung der Konst. gelang schließlich durch katalyt. Hydrierung u. durch weitere Unters. des aus dem Keton durch Umlagerung entstehenden zweiwertigen Phenols  $C_{14}H_{14}O_2$ . Bei der katalyt. Hydrierung nahm I nur 2 Mol.-Äquivalente  $H_2$  auf unter Übergang in den sekundären Alkohol  $C_{14}H_{16}O_2$  (II); außer der Carbonylgruppe enthält I also nur eine reaktionsfähige C-Doppelbindung, für die aus der Halochromie die  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe gefolgert wird. Die früher unter Vorbehalt angenommene Formel mit drei Doppelbindungen ist hierdurch als falsch erwiesen. — Für die Konst. der durch Umlagerung aus I entstandenen Verb. kamen zunächst neun verschiedene Formeln in Frage; von den neun möglichen isomeren Phenolen, die durch Austritt von 2 Atomen H aus p-Kresol entstehen können, sind drei bekannt, 3,3'-Di-p-kresol, p,p'-Dioxy- $\alpha, \beta$ -diphenyläthan u. 2-Methyl-5,4'-dioxydiphenylmethan. Nachdem Vf. die fehlenden sechs Phenole dargestellt haben, wurde das Phenol  $C_{14}H_{14}O_2$  einwandfrei als 2,3'-Dikresol (III) erkannt. Eine weitere Bestätigung ergab sich bei der Oxydation des Dimethyläthers des Umwandlungsprod., wobei Dimethoxydiphenylcarbon säure (IV) entstand. Die Formel I für das Keton erklärt gut den Übergang in das Phenol (III) über das hypothet. Zwischenprod. V. — Zum Schluß verweisen Vf. auf die merkwürdige Tatsache, daß trotz der H-Wegnahme aus dem arom. p-Kresol unter weiterer H-Verschiebung ein hydroaromat. Keton entsteht. Bei der wichtigen Rolle, welche die Phenole als Bausteine in Pflanzenkörper spielen, ist dieser eigenartige Reaktionsverlauf von großem Interesse, weil er auf mannigfache noch unbekanntere Reaktionsmöglichkeiten der Phenole schließen läßt.



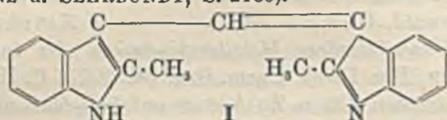
Versuche. Alkohol  $C_{14}H_{16}O_2$  (II), aus dem (aus p-Kresol durch Oxydation mit K-Ferricyanid entstandenen) Keton  $C_{14}H_{14}O_2$  (I) durch katalyt. Hydrierung in Hexahydrotoluol in Ggw. von Platinmohr (nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ), wobei 2 Mol.-Äquivalente  $H_2$  aufgenommen wurden; H-Aufnahme darüber hinaus erfolgte nur langsam u. durch häufigere Reaktivierung des Katalysators, Kp. 159—163°, wurde nach eintägigem Stehen fest, kleine, verfilzte Nadeln aus PAc., F. 74°, ll. in A., Bzl., zl. in W.; Permanganat wird nur in Spuren entfärbt, Bromwasser wird unter Ab-

scheidung weißer Flocken entfärbt. — *Urethan*,  $C_{21}H_{25}O_3N$ , weiße Krystalldrüsen aus Lg., F. 131°. — *2,3'-Dikresol*,  $C_{14}H_{14}O_2$  (III), a) aus I in Eg.-Lsg. durch Umlagerung mittels konz. HCl (10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzen) u. Eingießen in W.; b) aus I durch Erhitzen auf 300°, fast farblose Krystalle aus Xylol u. Bzl., F. 158°. — *Dimethoxydiphenyldicarbonsäure*,  $C_{18}H_{14}O_6$  (IV), aus dem Dimethyläther von III durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. (5 Stdn. unter Rückfluß kochen) u. Ansäuern mit verd.  $H_2SO_4$ , weiße, unregelmäßige Krystallplatten aus Eg., F. 263 bis 264°. — Die Nebenprodd. der Oxydation des *p*-Kresols mit K-Ferricyanid: Auch hier entstehen die schon bei der Dest. beobachteten Nebenprodd., das zweitwertige Phenol vom F. 194° u. das *3,3'*-Dikresol (vgl. 7. Mitt.). Über die Konst. des ersteren können noch keine Angaben gemacht werden; von letzterem wurde das *Diacetat*, F. 88°, farnkrautartige Aggregate aus A., u. der *Dimethyläther* dargestellt, kleine, verfilzte Nadeln aus 70%ig. A., F. 61°, Kp.<sub>10</sub> 175°, ll. in organ. Lösungsm., wl. in W. — *Synthese des 2,2'-Dikresols* (2,2'-Dimethyl-5,5'-dioxydiphenyl): *2,2'-Dimethyl-5,5'-dinitrodiphenyl*, aus o-Jod-p-nitrotoluol u. Cu-Pulver (letzteres bei 220° in die Schmelze des Diphenyls eingetragen), Steigerung der Temp. auf 235°, wo die Rk. einsetzt, u. weiteres Erhitzen auf 250° (20 Min.), Extraktion mit Bzl. (Fällung der Nebenprodd. durch Zusatz des gleichen Vol. PAe.), gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 177°, Ausbeute 60%. — *2,2'-Dimethyl-5,5'-diaminodiphenyl*,  $C_{14}H_{16}N_2$ , aus vorigem durch Red. mit  $SnCl_2$  u. HCl (24 Stdn. Wasserbad), u. Fällung der Base mit NaOH, hellgelbes Öl, das in der Vorlage glashart wird, Kp.<sub>10</sub> 225–228°, Ausbeute 78,5%; wurde erst nach der Überführung in das Dihydrochlorid (farblose Prismen) u. Zers. des letzteren mit sehr wenig  $NH_3$  kristallisiert erhalten, farbloses Krystallpulver, F. 96–98°. — *2,2'-Di-p-kresol*, aus vorigem durch Diazotierung u. Verkochung, vollständige Reinigung gelang erst durch Sublimation im Vakuum, derbe, farblose Prismen, F. 229°; kristallisiert aus A. in Prismen, gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung, auch nicht mit  $PbO_2$  beim Kochen der benzol. Lsg., ist ll. in A. u. Ä., wl. in h. W., unl. in k. W. — Die Verss., das 2,2'-Dikresol aus o-Jod-p-kresol selbst oder seinem Benzoat mit Cu- oder Ag-Pulver darzustellen, verliefen ergebnislos. Das o-Jod-p-kresol wurde aus o-Amino-p-kresol durch Diazotierung u. Umsetzung mit KJ gewonnen, farblose Nadeln aus W., F. 63–64°, Ausbeute 17,5%, ll. in organ. Lösungsm. u. w. W., wl. in k. W. — *Benzoat*, farblose Krystalle aus 70%ig. A., F. 53°. — *Synthese des ω-p'-Kresoxy-p-kresols*, (p)-HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>: *p-Kresol-p'-acetoxyläther*,  $C_{16}H_{16}O_3$ , aus p-Kresol-p'-aminobenzyläther durch Diazotierung in Eg. + verd.  $H_2SO_4$  u. Abstumpfung der  $H_2SO_4$  mit Na-Acetat, farblose, zentimeterlange Prismen aus 70%ig. A., F. 98°, ll. in A. Auch vorsichtige Verseifungsverss. spalten die Verb. unter B. von p-Kresol (u. p-Oxybenzylalkohol?); jedenfalls ergab sich hieraus schon die Verschiedenheit dieses Phenols von I. — *Synthese des 3-Methyl-6,4'-dioxydiphenylmethans*: (*ω*-*Monochlor-p-kresol*)-carbonat,  $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = CO(O-C_6H_4-CH_2Cl)_2$ , aus Kresolcarbonat (Schmelze) durch direkte Chlorierung (bei 120–130°), bei der fraktionierten Dest. des Reaktionsprod. erfolgte Zers., Reinigung erfolgte deshalb durch Abpressen auf Ton u. Umkristallisation aus PAe., Täfelchen, F. 95°, Ausbeute an reiner Substanz 39%, ll. in Ä., Chlf. u. Bzl. — *3-Methyl-6,4'-dioxydiphenylmethan*, aus Kresolnatrium (aus Kresol u. Na bei 100°) u. *ω*-Monochlor-p-kresolcarbonat (Erhitzen der Schmelze 2–3 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden) u. Eingießen in W., Entfernen des p-Kresols durch Wasserdampfdest., Kp.<sub>10</sub> 227–235°, erstarrt in der Vorlage, farblose Prismen aus W., F. 135,5°, gibt mit  $FeCl_3$  in wss. Lsg. Blaufärbung, konz.  $H_2SO_4$  löst farblos, ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. u. PAe. — *Diacetat*,  $C_{18}H_{18}O_4$ , F. 86°, aus A. — *Dimethyläther*, mit Dimethylsulfat, farblose, verfilzte Nadelchen aus A., F. 74°; dieser entstand auch aus Methyl-dimethoxybenzophenon (nach AUVERS u. RIETZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3517; C. 1907. II. 1409, aus Anissäurechlorid

u. p-Kresolmethyläther) durch Red. mit amalgamiertem Zn u. HCl (5 Stdn. zum Sieden erhitzen), Kp.<sub>s</sub> 178—180°, erstarrte nach 2 Tagen in der Kälte, lange, farblose Nadeln aus A., F. 74°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1808—20. München, Bayer. Akad. d. Wissensch., u. Greifswald, Univ.) ZANDER.

**K. Kunz und W. Stühlinger**, *Über komplexe Metallverbindungen des Indigblaus*. III. (II. vgl. KUNZ u. GÜNTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2027; C. 1923. III. 1474.) Bei der Einw. von Metallacetaten (Cu- u. Zn-Acetat) auf Indigblau unter geeigneten Bedingungen entstehen dieselben Verb., die nach den früheren Mitteilungen aus den Metallen erhalten worden waren, u. bei denen ein Ersatz von H-Atomen nicht angenommen wird. Trotzdem konnte die B. einer annähernd theoret. Menge Essigsäure nachgewiesen werden. Der Mechanismus dieser Rk. ist noch nicht aufgeklärt; wahrscheinlich bestehen Beziehungen zu den Unters. von KRÖNIG (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 667; C. 1924. II. 1680) über die Zers. von Metallacetaten. Mit Mg-Verb. konnten keine entsprechenden Komplexverb. erhalten werden. *N,N'*-Diphenylindigo lieferte mit Cu-Acetat eine Komplexverb., welche auf 1 Atom Cu 4 Moll. *N,N'*-Diphenylindigo enthält (Koordinationszahl 8 für Cu). Die Rk. verläuft unter Farbvertiefung von Blaugrün nach Grün. Die Lsgg. dieses Körpers sind ebenso wie die der folgenden Komplexverb. gegen Feuchtigkeit, Essigsäure usw. sehr unbeständig, wodurch ihre Isolierung mit Schwierigkeiten verknüpft war. — Mit FeCl<sub>3</sub> entstehen im Gegensatz zu den Rkk. mit Acetaten unter Farbvertiefung Additionsprod. von 1 Mol. des Salzes mit 1 bzw. 2 Moll. des Farbstoffs. *7,7'*-Dimethylindigo ergab in Acetonitril als Lösungsm. ein Additionsprod. aus 2 Moll. Farbstoff + 1 FeCl<sub>3</sub>, in Toluol als Lösungsm. ein Additionsprod. aus je 1 Mol. beider Komponenten. Mit Ferriacetat oder mit Enol-Fe-Salzen konnten keine Rkk. erzielt werden. — Durch Einw. von Pyridin oder konz. NaOH auf das Additionsprod. aus je 1 Mol. *N,N'*-Diphenylindigo u. FeCl<sub>3</sub> in äth. Suspension wurde ein rotes Zersetzungszwischenprod. beobachtet, das aber sehr unbeständig war; möglicherweise handelt es sich um eine komplexe Fe-Verb., die unter Herausnahme von Cl-Atomen entstanden ist (die Farbe der K- u. Zn-Verb. des Farbstoffes sind intensiv rot). — Um den Einwand auszuschließen, daß die Carbonylgruppen des Indigos die B. der Komplexverb. verursachen, wurde auch eine O-freie, dem Indigo nahestehende Verb. untersucht: [*2-Methylindyl*]-[*2'-methylindolyden*]-methan (I). Ebenso wie bei den Indigoiden wurden auch hier mit Cu- u. Ag-Acetat Komplexverb. erhalten, die nur Cu bzw. Ag ohne Essigsäurerest aufgenommen haben, während mit FeCl<sub>3</sub> Additionsverb. entstanden. Die Einw. von metall. Na-K in Xylol als Lösungsm. scheint in anderer Richtung zu verlaufen; unter H-Entw. entsteht eine Alkaliverb., die wahrscheinlich das Metall in der NH-Gruppe enthält, während für die anderen Metallverb. die Annahme einer rein komplexen Konst. große Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die B. dieser Komplexverb. macht es unwahrscheinlich, daß die Carbonylgruppen im Indigo den Sitz der Nebervalenzkräfte darstellen. Offenbar kommen diese dem N zu, da der Thioindigo keine entsprechenden Komplexverb. liefert. Der zuerst dargestellten Cu-Verb. käme demnach die Konst. II zu, die sinngemäß auf die anderen Typen zu übertragen wäre. Diese Konst. trägt auch der wechselnden Beständigkeit der verschiedenen Komplexverb. Rechnung, indem die Restaffinität des N durch die Carbonylgruppen, im *N,N'*-Diphenylindigo außerdem durch die Phenylgruppen beeinträchtigt wird; in I ist ein derartiger Einfluß nicht vorhanden, dementsprechend sind dessen Komplexverb. beständiger. Im Einklang hiermit stehen vorläufige qualitative Unters. über die Indigocarbonsäuren. Umgekehrt müssen bei der B. einer Komplexverb. beim Indigblau die vorher intramol. gebundenen Valenzbeträge frei werden, aus dieser Annahme ergibt sich wohl auch eine Theorie der Zinkstaubindigoküpe u. der elektrolyt. Red. des Farbstoffs, die nur in alkal.

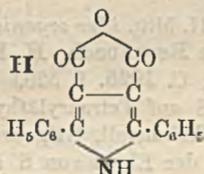
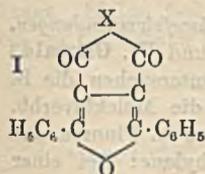
Zinkoxydsg. durchführbar ist. Zum Schluß verweisen Vff. auf die Beziehungen zu den parallel laufenden Unterss. über die Komplexverbb. des Chlorophylls (vgl. KUNZ u. SEHRBUNDT, S. 2165).



Versuche. *Komplexverb. des Indigblaus mit Cu*,  $C_{32}H_{20}O_4N_4Cu$  (II), aus Indigo u. Cu-Acetat in trockenem Pyridin ( $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzen, bis die blaue Farbe der Lsg. in reines Grün übergegangen ist) u. teilweises Abdampfen des Lösungsm., kristallisiert, war mit der aus Indigo durch Einw. von Cu-Pulver erhaltenen Komplexverb. ident. Mit Zn-Acetat wurde ebenfalls eine Komplexverb. erhalten, die mit der früher dargestellten ident. war, aber nicht rein isoliert werden konnte. Andere Metallacetate (die der alkal. Erden oder des Fe) konnten nicht zur Rk. gebracht werden. — *Komplexverb. des N,N'-Diphenylindigos mit Cu*,  $(C_{22}H_{18}O_2N_2)_2Cu$ , aus N,N'-Diphenylindigo u. Cu-Acetat in trockenem Pyridin (in der Kälte schütteln, bis die blaue Farbe in ein reines Grün übergegangen ist), Abdampfen des Lösungsm. im Vakuum unterhalb  $30^\circ$  (Abschluß von Feuchtigkeit!), Lösen in Bzl. u. Fällen durch Zusatz des gleichen Vol. PAe., kristallisiert. — *Additionsverb. aus 2 Moll. 7,7'-Dimethylindigo u. 1 Mol. FeCl<sub>3</sub>*, aus Dimethylindigo u. wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> in Acetonitril als Lösungsm. (bei  $30^\circ$  schütteln, bis aller Farbstoff in Lsg. gegangen ist), Filtrieren u. Einengen im Vakuum bei  $30^\circ$ , fast schwarze Krystalle, nur l. in Acetonitril u. Chlf., durch W. erfolgt Zers. zum Dimethylindigo. — *Additionsverb. aus 1 Mol. 7,7'-Dimethylindigo u. 1 Mol. FeCl<sub>3</sub>*, wie voriges, nur mit Toluol als Lösungsm., dunkelgrüne kleine Nadeln, leicht zersetzlich, selbst mit absol. A. — *Additionsverb. aus 1 Mol. N,N'-Diphenylindigo u. 1 Mol. FeCl<sub>3</sub>*, aus Diphenylindigo u. FeCl<sub>3</sub> in Acetonitril als Lösungsm., blauschwarze, glänzende Krystalle aus Acetonitril, mit W. oder A. tritt sofort Zers. ein. — *N,N'-Diphenyl-7,7-dimethylindigo* bildet analoge Komplexsalze wie N,N'-Diphenylindigo; mit metall. K bildet dieser Farbstoff sofort einen sehr unbeständigen, roten Körper  $(C_{32}H_{22}O_2N_2)K$ , der auf 1 Mol. Farbstoff 1 Atom K enthält. — *[2-Methylindyl]-[2-methylindolyden]-methan*,  $C_{19}H_{16}N_2$  (I), aus 2-Methylindol u. Ameisensäure, Stehenlassen u. Eingießen der so erhaltenen roten Lsg. des ameisensauren Salzes in viel W., Filtrieren, Fällen des schwefelsauren Salzes im Filtrat mit  $H_2SO_4$  (lange, rote Nadeln), Digerieren des Sulfats mit  $NH_3$ , wobei die freie Base in orangegelben Krystallen erhalten wird, F.  $228^\circ$ . — *Cu-Verb.*,  $(C_{19}H_{16}N_2)_2Cu$ , aus I u. Cu-Acetat in Pyridin (Luftabschluß), grünlich metallglänzende Krystallfitter. — *Ag-Verb.*,  $(C_{19}H_{16}N_2)_2Ag$ , mit Ag-Acetat, roter, unl. Körper. — *FeCl<sub>3</sub>-Additionsverb.*,  $(C_{19}H_{16}N_2)_2 \cdot FeCl_3$ , mit FeCl<sub>3</sub> in Acetonitril (Schütteln), Einengen im Vakuum bei  $30^\circ$ , glänzende, grüne Prismen, ist gegen W. beständiger als die analogen Indigoderivv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1860 bis 1868. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. organ. Chem.) ZANDER.

Reinhard Seka, *Zur Kenntnis heterocyclischer Ringsysteme*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1861; C. 1925. I. 75.) Bei den phenylsubstituierten Furan-derivv. geht der Ringschluß im Gegensatz zu der Carbopyrotritarinsäure leicht vor sich. Die *2,5-Diphenylfuran-3,4 dicarbonsäure* geht durch Einw. von Acetanhydrid leicht in ihr Anhydrid (I, X = O) über (vgl. BAEYER u. PERKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 61 [1884]; PERKIN u. CALMAN, Journ. Chem. Soc. London 49. 166 [1886]). Durch Umsetzung mit Harnstoff u. Thiocarbanilid konnte jetzt das Imid (I, X = NH)

bezw. das Phenylimid (I,  $X = N \cdot C_6H_5$ ) gewonnen werden. Diese beiden können als Vertreter einer Vereinigung eines Furanringes mit einem hydrierten Pyrrolring angesprochen werden. — Weiterhin wurde das Verh. des 2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbon säurediäthylesters (vgl. KNORR, LIEBIGS Ann. 293. 76 [1896]) gegen Kondensationsmittel untersucht. Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene freie Säure ging unter der Einw. von Acetanhydrid in ihr Anhydrid (II) über; dieses kann als Vereinigung eines Pyrrolringes mit einem hydrierten Furanring angesehen werden. — Die UnTERS. wurden weiter auf die Thiophenreihe ausgedehnt. Durch Kondensation von Thiodiglykolsäurediäthylester mit Diacetyl wurde die 3,4-Dimethylthiophen-2,5-dicarbon säure gewonnen; die Verss., aus dieser durch  $CO_2$ -Abspaltung u. Oxydation zur Thiophen-3,4-dicarbon säure zu gelangen, waren ohne Erfolg, da die Carboxyle sehr fest gebunden sind. Durch Oxydation wurde die 4-Methylthiophen-2,3,5-tricarbon säure erhalten.



Versuche. 2,5-Diphenylfuran-3,4-dicarbon säureimid,  $C_{18}H_{11}O_3N$  (I,  $X = NH$ ), aus 2,5-Diphenylfuran-3,4-dicarbon säureanhydrid u. Harnstoff durch Erhitzen des trockenen Gemisches auf  $190-230^\circ$  ( $1/2$  Stde.), wobei Schmelzen, Braunfärbung, Entw. von  $NH_3$  u. schießlich Festwerden der M. erfolgte, Nadeln aus Eg., F.  $304-304,5^\circ$ , ll. in Chlf., Eg. u. Pyridin, wl. in A., Bzl., unl. in Lg., Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelbgrün mit grünlichstichiger Fluorescenz. — 2,5-Diphenylfuran-3,4-dicarbon säurephenylimid,  $C_{24}H_{15}O_3N$  (I,  $X = N \cdot C_6H_5$ ), aus dem Säureanhydrid u. Thiocarbanilid durch Erhitzen des trockenen Gemisches auf  $230-240^\circ$  (1 Stde.), gelbe Nadeln aus Eg., F.  $279-280^\circ$ , unl. in Lg., ll. in A. u. Ä., die Lsgg. in A. u. Amylalkohol fluorescieren tiefviolett, Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist dunkelgelb. — 2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbon säure,  $C_{18}H_{13}O_3N$ , aus ihrem Diäthylester (vgl. ZINCKE u. FRANCKE, LIEBIGS Ann. 293. 167 [1896]) durch Verseifung mit alkoh. Kali, F.  $98^\circ$  aus A., Lsg. in Acetanhydrid ist farblos u. fluoresciert intensiv blauviolett, Lsg. in konz.  $H_2SO_4 +$  Acetanhydrid ist tiefamaragdgrün u. fluoresciert dunkelrot, beim Verd. mit W. färbt sich die Lsg. kornblumenblau. Aus den Mutterlaugen der Verseifung des Diäthylesters wurde 2,5-Diphenylpyrrol (durch  $CO_2$ -Abspaltung gebildet) isoliert, F.  $143,5^\circ$ . — 2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbon säureanhydrid,  $C_{18}H_{11}O_3N$  (II), aus der Säure mit Acetanhydrid (11 Stdn. auf  $48-50^\circ$  erwärmen), schwach gelblich gefärbte Nadeln aus Acetanhydrid (durch Verdunsten des Lösungsm.), F.  $268^\circ$  (Zers.), l. in Aceton, Eg. u. Acetanhydrid mit intensiv blauvioletter Fluorescenz, unl. in Chlf., Lg., PAe. u. Ä. — 3,4-Dimethylthiophen-2,5-dicarbon säure,  $C_8H_8O_4S$ , aus Thiodiglykolsäurediäthylester,  $H_5C_6 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_6H_5$ , u. Diacetyl in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat (5 Tage im Eisschrank stehen lassen), Eingießen in W. u. Ansäuern mit verd. HCl, aus  $NaHCO_3$  mit verd. HCl als weißes körniges Pulver gefällig, F.  $327$  bis  $328^\circ$  (Zers.). — 4-Methylthiophen-2,3,5-tricarbon säure,  $C_8H_8O_6S$ , aus vorigem durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. (eine Woche bei Zimmertemp. stehen lassen), F.  $258^\circ$  (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1783-87. Wien, II. Chem. Univ.-Labor.)

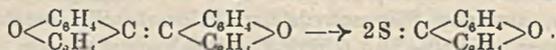
ZANDER.

H. Pauly, Über die Dissoziationskonstanten der Imidazol-4,5-dicarbon säure. Erwidernung an LEHMSTEDT (S. 1040). Nach ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 17 [1898]) kann auch die Stärke von schwachen, insbesondere auch amphoteren Säuren, wie im vorliegenden Falle (Imidazol-4,5-dicarbon säure) durch die Leitfähigkeit mit zuverlässiger Genauigkeit nachgewiesen werden. Da das vom Vf. eingeschlagene Verf. in den bekannten Lehrbüchern nur angedeutet ist, erfolgt nochmals die kurze

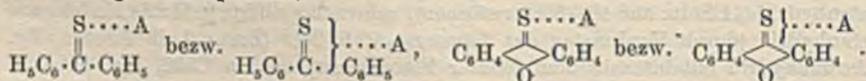
Beschreibung der angewandten Meßmethode (vgl. auch BREDIG, Ztschr. f. physik. Ch. 13. 288 [1894]). Zunächst wurde die mol. Leitfähigkeit ( $\mu$ ) einer Lsg. bestimmt, die die für die B. eines zweifachen Na-Salzes theoret. erforderliche Menge NaOH enthält; diese enthält natürlich überschüssige OH-Ionen. Alsdann wurde der Überschuß an Alkali durch Zusatz freier Imidazoldicarbonsäure genau neutralisiert (Phenolphthalein als Indicator) u. von neuem das mol. Leitvermögen ( $\mu$ ) ermittelt. Aus beiden Werten berechnet man den Grad  $\alpha$  der Hydrolyse nach der Gleichung (6a) von BREDIG (l. c.) u. nach der Gleichung (10) die Dissoziationskonstante  $K$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1791—92. Würzburg.) ZANDER.

**Jakob Meisenheimer**, *Über die Aufspaltung von Ringsystemen*. Gegenüber den Angriffen von KÜHN u. EBEL (S. 183) hält Vf. seine früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3206; C. 1922. I. 348) entwickelte Ansicht über die Sprengung des Isoxazolrings aufrecht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1491—92. Tübingen, Univ.) HERTER.

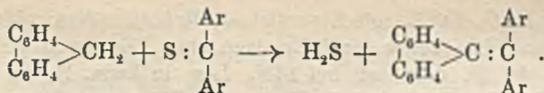
**A. Schönberg**, *Über Thioketone*. III. Mitt. *über organische Schwefelverbindungen*. (Experimentell mitbearbeitet von Agnes Rosenbach, H. Krüll und Ul. Ostwald.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2133; C. 1925. I. 520.) Vf. untersuchen die B. von Thioketonen bei der Einw. von S auf Tetraaryläthylene, die Molekülverb. der Thioketone u. die Einw. von H, Alkalimetall, Grignardreagens u. Fluoren auf Thioketone. — B. von Thioketonen bei der Einw. von S auf Äthylene: Bei einer Anzahl von Tetraaryläthylenen wurde vergeblich versucht, analog der B. von Ketonen durch Einw. von Luftsauerstoff ( $\text{>C:C< + O}_2 \rightarrow 2\text{>C:O}$ ), Thioketone durch Einw. von S darzustellen. *Dixanthylen* wird jedoch bei der S-Schmelze glatt zu *Xanthion* aufgespalten:



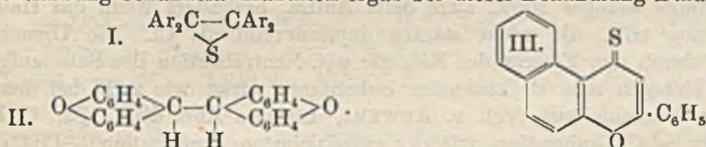
Ähnliches gilt von Derivv. des Dixanthylens. Gegen Se verhält sich *Dixanthylen* indifferent. — *Molekülverb. der Thioketone*: Eine Anzahl Thioketone bilden mit  $\text{HgCl}_2$  u.  $\text{HgBr}_2$  farbige Molekülverb., die aus je einem Mol. beider Komponenten bestehen. Man erhält die Additionsprodd. durch Vereinigung der Lsgg. ihrer Komponenten in Ä. Im Gegensatz zu den Sauerstoffketonen übt die Addition von Metallsalzen bei den Thioketonen eine hypsochrome Wrkg. aus. Die Molekülverb. der *Thiobenzophenone* mit  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salzen ähneln denjenigen der *Xanthione*; aus diesem Grunde werden den Molekülverb. dieser beiden ähnliche Formeln zugelegt (A = anorgan. Komponente):



Es ist wenig wahrscheinlich, daß bei den *Xanthionen* die anorgan. Komponente am O des Pyronringes haftet. Wegen der Ähnlichkeit dieser Molekülverb. mit denen der *4-Thiopyrone*, *4-Thiochromone* u. *-flavone* (in bezug auf B., Zus. u. hypsochromen Effekt) sind letzteren analoge Formeln zuzuteilen. Von 1,2-Diketonen wurden mit  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Salzen keine Molekülverb. erhalten, wohl aber mit  $\text{SnCl}_4$ . Farbe u. Zus. dieser Diketone u. ihrer Additionsprodd. war bei: *Benzil*: gelb,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ : gelb, *p-Tolil*: gelb,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ : gelb, *p-Anisil*: gelb,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ : rot. Durch Luftfeuchtigkeit werden diese Molekülverb. schnell zers., durch Behandlung mit verd. wss. Alkali erhält man die organ. Komponente zurück. — Einw. von *Fluoren* auf Thioketone: Die aus Fluoren u. Benzophenonen noch nicht erhaltenen Biphenylendiaryläthylene entstehen bei der Einw. von Thiobenzophenonen auf Fluoren (in der Schmelze) unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$ :



Aus Fluoren u. *Dianisyl-* bzw. *Bis-(p-äthoxyphenyl)-thioketon* wurden so *Biphenyldianisyläthylen* bzw. *Biphenylenbis-(p-äthoxyphenyl)-äthylen* erhalten. — Einw. von *Alkalimetall* u. *Grignardreagens* auf Thioketone (vorläufige Mitt.): Mit *Alkalimetall* wurden aus Thioketonen sehr luftempfindliche, farbige Prodd. (*Metalthioketyle?*) erhalten; das Prod. aus K u. *Dianisylthioketon* ist rot. — Mit *Phenyl-* u. *α-Naphthyl-MgBr* bildet *Dianisylthioketon* in äth. Lsg. nach kurzer Zeit *Kristalle*, die kein Mg u. kein Halogen enthalten (*Zers.-Punkt* ca. 215°), offenbar *Tetraanisyl-äthylensulfid* (I). Beim Erhitzen wird S quantitativ abgespalten unter B. von *Tetraanisyläthylen*; dieselbe Verb. entsteht auch bei der Red. des *Tetraanisyl-äthylensulfids*. — Über die Red. von Thioketonen ist bisher fast gar nichts bekannt. Einige farbige Thioketone wurden mit Zn in Eg. (in Ggw. von wss. HCl) bis zur Entfärbung behandelt. *Xanthion* ergab bei dieser Behandlung *Dixanthyl* (II).



**Versuche.** *Xanthion*,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}$ , aus *Dixanthyl*en u. *Schwefelblumen* durch Erhitzen im Sandbad ( $\text{CO}_2$ -Strom) auf 270° (Außentemp.), Ausbeute 80%. — *2,7-Dimethylxanthion*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$ , aus *2,7-Dimethylxanthion* u.  $\text{P}_2\text{S}_5$  nach MEYER u. SZANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2580; C. 1900. II. 904), *Nadeln* aus Lg., F. 188°, Farbe u. *Fluorescenz* der Lsgg. ähnlich dem *Xanthion*; liefert eine rotgelbe *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ . — *4,4'-Diäthoxy-5,5'-dimethylthiobenzophenon*,  $\text{H}_2\text{C}(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$ , aus *Thiophosgen* u. *o-Kresoläthyläther* nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2872 [1895]); die Konst. wurde durch Überführung mit wss. alkoh. KOH (Erwärmen der Lsg. bis zur Entfärbung) in *4,4'-Diäthoxy-5,5'-dimethylbenzophenon*, F. 105° aus Lg., u. Umsetzung des letzteren mit Na-Amid in Toluol (1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzen) bewiesen, wodurch das *Keton* in *4-Äthoxy-5-methylbenzoesäure* übergeführt wurde. — *β-Naphthoflavon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , aus *Benzoylessigester* u. *β-Naphthol* in alkoh. Lsg. durch Einw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  (langsam auf 170° erwärmen), F. 164° aus A., Ausbeute 30% der Theorie. — *4-Thio-β-naphthoflavon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OS}$  (III), aus vorigem u.  $\text{P}_2\text{S}_5$  (Ölbad 160°, Rühren), dichroit. *Nadeln* aus A., F. 149°, Ausbeute 30%; sein Pulver ist grün, ebenso sein Dampf, die Lsgg. in A. u. Bzl. fluorescieren stark; bildet ein gelbes *Additionsprod.* mit  $\text{HgBr}_2$ . — *Molekülverb.* aus *Thioketonen* u. *Hg<sup>III</sup>-Salzen*: Diese Verb. werden durch Vereinigung der gesätt. äth. Lsgg. beider Komponenten in äquimol. Mengen erhalten; sie sind wl. in A. u. geruchlos. — *4,4'-Dimethoxythiobenzophenon*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}\cdot\text{HgBr}_2$ , rotgelbe *Nadeln*; *Molekülverb.* mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}\cdot\text{HgCl}_2$ , rotgelbe, zusammengewachsene *Prismen*. — *4,4'-Diäthoxythiobenzophenon*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}\cdot\text{HgBr}_2$ , rotgelbe *Stäbchen*. — *4,4'-Diäthoxy-5,5'-dimethylthiobenzophenon*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}\cdot\text{HgBr}_2$ , rotgelbe *Stäbchen*. — *Xanthion*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}\cdot\text{HgCl}_2$ , rotgelbe *Nadeln*. — *2,7-Dimethylxanthion*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OS}\cdot\text{HgBr}_2$ , rotgelbe *Nadeln*. — *2,6-Dimethyl-4-thiopyron*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}\cdot\text{HgBr}_2$ , farbloser Nd. — *2,3-Dimethyl-4-thiochromon*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}\cdot\text{HgBr}_2$ , gelbgrüne *Prismen*. — *4-Thio-β-naphthoflavon*, *Molekülverb.* mit  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OS}\cdot\text{HgBr}_2$ , gelbe *Stäbchen*. — *4,4'-Dimethylbenzil*, *Molekülverb.* mit  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\cdot\text{SnCl}_4$ , aus den Lsgg. beider Komponenten in  $\text{CS}_2$  (Eiskühlung), gelb. — *Anisil*, *Molekül-*

verb. mit  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{SnCl}_4$ , rote Krystalle. — *Biphenylendianisyläthyl*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , aus Fluoren u. Dianisylthioketon durch Erhitzen ohne Lösungsm. auf  $270^\circ$  (3 Stdn.), gelbe Nadeln aus A., F. unscharf bei  $148^\circ$ , Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist rot. — *Biphenylenbis-(p-äthoxyphenyl)-äthyl*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , aus Fluoren u. Bis-(p-äthoxyphenyl)-thioketon, gelbe Krystalle, Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist rot. — *9,9'-Dixanthyl*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus Xanthion durch Red. mit Zn in Eg. (+ HCl, D. 1,19), farblose Krystalle aus Eg., Ausbeute 1,4 g aus 4 g Xanthion. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1793—1801. Berlin, Techn. Hochsch., Organ. Labor.) ZANDER.

**K. v. Auwers und R. Kraul**, *Zur Spektrochemie stickstoffhaltiger Verbindungen*. Die Unterss. über Spektrochemie u. Konst. mehrkerniger aromat. KW-stoffe (vgl. S. 469) wurden auf die entsprechend gebauten N-haltigen heterocycl. Systeme ausgedehnt. Dazu waren gewisse Vorverss. am Anilin u. Diphenylamin erforderlich. — 1. Halogenderivv. des Anilins. Zu den stärksten opt. Unterschieden zwischen ein- u. mehrkernigen aromat. KW-stoffen gehört die Verminderung der Exaltation der Refraktion nur bei den letzteren durch Halogene. Diese Erscheinung findet sich, allerdings weniger stark, auch beim Anilin, besonders wenn das Halogen in die o-Stellung tritt. Br wirkt stärker deprimierend als Cl. Die Ursache liegt darin, daß durch den Eintritt des  $\text{NH}_2$ , die opt. Neutralisation des Bzls. aufgehoben ist u. das Halogen nun als störender Substituent wirkt, wie z. B. bei den Chlorderivv. des Benzaldehyds (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 422. 172; C. 1921. I. 763), dessen akt. Konjugation mit der verschleierte Konjugation  $-\text{C}:\text{C}:\text{N}:::$  des Anilins in Parallele tritt. Daß die Dispersion vom Halogen nicht beeinflußt wird, entspricht öfteren Beobachtungen. Bemerkenswert ist, daß beim Zusammenrücken der Substituenten  $D$ , u.  $n$  fallen, während es bei den Benzolderivv. umgekehrt ist. — *Anilin*.  $D_{24}^{24}$ , 1,0188,  $n_{\text{H}_0}^{24}$  = 1,58334,  $E\sum^{24}$  für  $\alpha = +0,81$ , für  $\gamma-\alpha = +41\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,9$ . — *o-Chloranilin*.  $D_{21,5}^{21,5}$ , 1,2114,  $n_{\text{H}_0}^{21,5} = 1,58813$ ,  $E\sum^{21,5}$  für  $\alpha = +0,60$ , für  $\gamma-\alpha = +40\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,65$ . — *m-Chloranilin*.  $D_{21,8}^{21,8}$ , 1,2150,  $n_{\text{H}_0}^{21,8} = 1,59533$ ,  $E\sum^{21,8}$  für  $\alpha = +0,79$ , für  $\gamma-\alpha = +42\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,8$ . — *p-Chloranilin*.  $D_{100}^{100}$ , 1,1435,  $n_{\text{H}_0}^{100} = 1,55762$ ,  $E\sum^{100}$  für  $\alpha = +0,99$ , für  $\beta-\alpha = +41\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,8$ . — *o-Bromanilin*.  $D_{20,0}^{20,0}$ , 1,5784,  $n_{\text{H}_0}^{20,0} = 1,61864$ ,  $E\sum^{20,0}$  für  $\alpha = +0,44$ , für  $\beta-\alpha = +32\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,5$ . — *m-Bromanilin*.  $D_{14,9}^{14,9}$ , 1,5910,  $n_{\text{H}_0}^{14,9} = 1,62839$ ,  $E\sum^{14,9}$  für  $\alpha = +0,54$ , für  $\gamma-\alpha = +41\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,6$ . — *p-Bromanilin*.  $D_{99,6}^{99,6}$ , 1,4970,  $n_{\text{H}_0}^{99,6} = 1,59080$ ,  $E\sum^{99,6}$  für  $\alpha = +0,78$ , für  $\beta-\alpha = +43\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,6$ .

2. Diphenylamin u. Derivv. Experimentell ist zu bemerken, daß die Dispersion des Diphenylamins in Chinolin um ca. 20% höher gefunden wurde als im Schmelzfluß (vgl. dazu KROLLPFEIFFER, LIEBIGS Ann. 430. 186; C. 1923. I. 1028). Die Exaltationen des Diphenylamins sind überraschend hoch. Substituenten am N wirken deprimierend, u. zwar um so stärker, je schwerer sie sind; allerdings sind Alkyle u. Acyle nicht ohne weiteres vergleichbar. p-Ständiges Cl ist hier wie beim Anilin ohne Einfluß. — Im folgenden bedeutet (Ch.) Best. in Chinolin. — *Diphenylamin*.  $\text{Kp}_{13}$  161,5°, F. 54°,  $D_{64,0}^{64,0}$ , 1,0513,  $n_{\text{H}_0}^{64,0} = 1,62808$ ,  $E\sum^{64,0}$  für  $\alpha = +1,69$ , für  $\gamma-\alpha = +66\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +1,6$ ;  $D_{20,8}^{20,8}$ , 1,0932,  $n_{\text{H}_0}^{20,8} = 1,63047$ ,  $E\sum^{20,8}$  für  $\alpha = +1,63$ , für  $\gamma-\alpha = +102\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +1,8$  (Ch.). — *N-Methyldiphenylamin*.  $\text{Kp}_{11}$  142°,  $D_{15,0}^{15,0}$ , 1,0562,  $n_{\text{H}_0}^{15,0} = 1,62483$ ,  $E\sum^{15,0}$  für  $\alpha = +1,14$ , für  $\gamma-\alpha = +69\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +1,25$ . — *N-Athyldiphenylamin*.  $\text{Kp}_{11}$  177°,  $\text{Kp}_{700}$  295—297°,  $D_{14,2}^{14,2}$ , 1,0479,  $n_{\text{H}_0}^{14,2} = 1,61048$ ,  $E\sum^{14,2}$  für  $\alpha = +0,76$ , für  $\beta-\alpha = +50\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,85$ . — *N-Propionyldiphenylamin*.  $\text{Kp}_{11}$  188°, F. 68°,  $D_{99,7}^{99,7}$ , 1,0381,  $n_{\text{H}_0}^{99,7} = 1,55514$ ,  $E\sum^{99,7}$  für  $\alpha = +0,88$ , für  $\beta-\alpha = +22\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +0,6$ . — *p-Chlordiphenylamin*. F. 74°,  $D_{23,2}^{23,2}$ , 1,1054,  $n_{\text{H}_0}^{23,2} = 1,62926$ ,  $E\sum^{23,2}$  für  $\alpha = +1,53$ , für  $\beta-\alpha = +89\%$ ,  $E\sum_{\text{D}}^{20} = +1,7$  (Ch.).

3. Carbazol u. Derivv. Die in Chinolin u. im Schmelzfluß erhaltenen Werte scheinen hier übereinzustimmen (N-Äthylcarbazol). Der Übergang vom Diphenylamin zum Carbazol hat eine ähnliche opt. Wrkg. wie der vom Diphenylmethan zum Fluoren (vgl. v. AUWERS u. KROLLPFEIFFER, LIEBIGS Ann. 430. 264; C. 1923. I. 1030), u. man darf daher folgern, daß das Carbazol auch konstitutionell dem Fluoren entspricht. Substituenten wirken wie beim Diphenylamin. Der überraschend geringe Einfluß des  $\text{NH}_2$  ist vielleicht auf das Chinolin als Lösungsm. zurückzuführen. — Carbazol. F. 238°, D.<sup>17.5</sup><sub>4</sub> 1,1035,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>17.5</sup> = 1,63718,  $E\Sigma$ <sup>17.5</sup> für  $\alpha = +2,47$ , für  $\gamma - \alpha = +116\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>90</sup> = +2,7 (Ch.). — N-Äthylcarbazol. Kp.<sub>10</sub> 192°, F. 67–68°, D.<sup>19.7</sup><sub>4</sub> 1,0590,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>19.7</sup> = 1,63935,  $E\Sigma$ <sup>19.7</sup> für  $\alpha = +2,35$ , für  $\gamma - \alpha = +105\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +2,3; D.<sup>15.0</sup><sub>4</sub> 1,1002,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>15.0</sup> = 1,63331,  $E\Sigma$ <sup>15.0</sup> für  $\alpha = +1,90$ , für  $\gamma - \alpha = +106\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +2,1 (Ch.). — N-Acetylcarbazol. F. 76°, D.<sup>20.0</sup><sub>4</sub> 1,1612,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>20.0</sup> = 1,63993,  $E\Sigma$ <sup>20.0</sup> für  $\alpha = +1,82$ , für  $\beta - \alpha = +72\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +1,7. — 3-Chlorcarbazol. F. 192–193°, D.<sup>13.2</sup><sub>4</sub> 1,1244,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>13.2</sup> = 1,64164,  $E\Sigma$ <sup>13.2</sup> für  $\alpha = +2,40$ , für  $\gamma - \alpha = +125\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +2,6 (Ch.). — 3,6-Dichlorcarbazol. F. 202–203°, D.<sup>55.0</sup><sub>4</sub> 1,0918,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>55.0</sup> = 1,61858,  $E\Sigma$ <sup>55.0</sup> für  $\alpha = +2,39$ , für  $\beta - \alpha = +106\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>30</sup> = +2,4 (Ch.). — 3-Aminocarbazol. D.<sup>16.7</sup><sub>4</sub> 1,1087,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>16.7</sup> = 1,64046,  $E\Sigma$ <sup>10.7</sup> für  $\alpha = +2,66$ , für  $\beta - \alpha = +113\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +2,9 (Ch.).

4. Acridin u. Derivv. Über Spektrochemie u. Konst. des Acridins vgl. die kürzliche Mitt. der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 543; C. 1925. I. 1996). Dasselbe ist beim Diphenylamin versehentlich für  $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha})$  der Wert von  $E(\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha})$  eingesetzt worden. Die in Chinolin ermittelten Werte sind folgende:  $E\Sigma_{\alpha} = +1,63$ ,  $E\Sigma_{\text{D}} = +1,78$ ,  $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +90\%$ ; sie stimmen so noch besser mit denen des *ms*-Dihydroacridins überein. Die von PELLINI u. LOI (Gazz. chim. ital. 32. 197 [1902]) für letzteres in Bzl. beobachteten Werte sind sicher unrichtig, u. der Grund hierfür liegt in den zu niedrigen Konz. der untersuchten Lsgg. — Daß dem von BORSCHÉ (LIEBIGS Ann. 377. 109 [1910]) synthetisierten 1,2,3,4-Tetrahydroacridin tatsächlich diese Konst. zukommt, geht aus der opt. Übereinstimmung mit dem 2,3-Dimethylchinolin (vgl. unten) hervor, obwohl von diesem nur die Refraktion bestimmt werden konnte. — Acridin. D.<sup>19.7</sup><sub>4</sub> 1,1005,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>19.7</sup> = 1,63780,  $E\Sigma$ <sup>19.7</sup> für  $\alpha = +3,41$ , für  $\beta - \alpha = +157\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +3,6 (Ch.). — *ms*-Methylacridin. D.<sup>16.0</sup><sub>4</sub> 1,1070,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>16.0</sup> = 1,64287,  $E\Sigma$ <sup>16.0</sup> für  $\alpha = +3,04$ , für  $\beta - \alpha = +169\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +3,0 (Ch.). — *ms*-[Diäthylmethyl]-acridin. D.<sup>100.8</sup><sub>4</sub> 1,0253,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>100.8</sup> = 1,63507,  $E\Sigma$ <sup>100.8</sup> für  $\alpha = +2,98$ , für  $\beta - \alpha = +167\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +3,0; D.<sup>17.8</sup><sub>4</sub> 1,0931,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>17.8</sup> = 1,63325,  $E\Sigma$ <sup>17.8</sup> für  $\alpha = +2,92$ , für  $\beta - \alpha = +166\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +3,2 (Ch.). — *ms*-[ $\alpha$ -Oxyäthyl]-acridin. D.<sup>18.1</sup><sub>4</sub> 1,1108,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>18.1</sup> = 1,63884,  $E\Sigma$ <sup>18.1</sup> für  $\alpha = +2,60$ , für  $\beta - \alpha = +172\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +2,9 (Ch.). — *ms*-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-acridin. D.<sup>15.0</sup><sub>4</sub> 1,1105,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>15.0</sup> = 1,63734,  $E\Sigma$ <sup>15.0</sup> für  $\alpha = +2,34$ , für  $\beta - \alpha = +175\%$ ,  $E\Sigma_{\text{D}}$ <sup>20</sup> = +2,6 (Ch.). — *ms*-Dihydroacridin. D.<sup>18.2</sup><sub>4</sub> 1,1060,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>18.2</sup> = 1,63597,  $E\Sigma$ <sup>18.2</sup> für  $\alpha = +1,57$ , für  $\beta - \alpha = +81\%$  (Ch.). — 1,2,3,4-Tetrahydroacridin. D.<sup>20.5</sup><sub>4</sub> 1,0462,  $n_{\text{H}_0}$ <sup>20.5</sup> = 1,59825,  $E\Sigma_{\alpha}$ <sup>20.5</sup> = +1,52 (Ch.).

5. Pyridin u. Derivv. Die Werte wurden zum Teil aus älteren Beobachtungen anderer Forscher errechnet. Den theoret. Berechnungen wurden die für  $\text{C}-\text{N}^{-\text{C}}$  bereits früher (vgl. v. AUWERS u. OTTENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 457; C. 1924. I. 2351) mitgeteilten Werte zugrunde gelegt. Die Pyridinkörper zeigen das typ. opt. Verh. heterocycl. Substanzen, mehr oder weniger stark erniedrigte Refraktion u. fast n. Dispersion. Die starken Depressionen des Pyridins selbst beweisen, daß in seinem Ring die unverbrauchte Valenz in höherem Maße neutralisiert ist als im Bzl., also weniger freie Valenz zur Verfügung steht, was chem. in der schwereren Substituierbarkeit zum Ausdruck kommt. Würde man den Be-

rechnungen die Riedelsche Formel zugrunde legen, so würden zwar die Beobachtungen mit der Theorie vorzüglich übereinstimmen. Gegen dieselbe spricht aber erstens, daß Tetrahydropyridinderivv. nicht die für die Konjugation  $-C:C-N:::$  zu erwartenden Exaltationen aufweisen, zweitens, daß an beliebiger Stelle eintretende Alkyle die Depressionen der Stammsubstanz beträchtlich abschwächen, eine typ. Erscheinung für heterocycl. Systeme, wie v. AUWERS u. KOHLHAAS (Journ. f. prakt. Ch. 108. 321; C. 1925. I. 1194) z. B. für die Thiophenreihe gezeigt haben. Das dort Gesagte gilt auch hier, u. die Übereinstimmung spricht durchaus für die Körnersche Pyridinformel. — *Pyridin*. Kp. 114–115°,  $D_{14}^{14,0}$  0,9874,  $n_{H_0}^{14,0} = 1,51189$ ,  $E\Sigma^{14,0}$  für  $\alpha = -1,39$ , für  $\gamma - \alpha = -2\%$ . —  *$\alpha$ -Picolin*.  $D_{20}^{20}$  0,945,  $n_D^{20} = 1,501$ ,  $E\Sigma^{16,7}$  für  $\alpha = -0,80$ , für  $\gamma - \alpha = +6\%$ . —  *$\beta$ -Picolin*. Kp. 144°,  $D_{17,0}^{17,0}$  0,9599,  $n_{H_0}^{17,0} = 1,50594$ ,  $E\Sigma^{17,0}$  für  $\alpha = -1,02$ , für  $\gamma - \alpha = +8\%$ . —  *$\gamma$ -Picolin*.  $D_{20}^{20}$  0,954,  $n_D^{20} = 1,503$ ,  $E\Sigma_D^{12,6} = -1,02$ . —  *$\alpha$ -Äthylpyridin*.  $D_{15,6}^{15,6}$  0,9441,  $n_{H_0}^{15,6} = 1,50157$ ,  $E\Sigma^{12,6}$  für  $\alpha = -0,86$ , für  $\gamma - \alpha = +5\%$ . —  *$\beta$ -Äthylpyridin*.  $D_{12,8}^{12,8}$  0,9466,  $n_{H_0}^{12,8} = 1,50676$ ,  $E\Sigma^{12,8}$  für  $\alpha = -0,67$ , für  $\gamma - \alpha = +6\%$ . —  *$\gamma$ -i-Propylpyridin*.  $D_{15,8}^{15,8}$  0,9382,  $n_{H_0}^{15,8} = 1,49754$ ,  $E\Sigma^{15,8}$  für  $\alpha = -0,97$ , für  $\gamma - \alpha = +4\%$ . —  *$\alpha, \alpha'$ -Lutidin*.  $D_{15,4}^{15,4}$  0,9303,  $n_{H_0}^{15,4} = 1,49971$ ,  $E\Sigma^{15,4}$  für  $\alpha = -0,50$ , für  $\gamma - \alpha = +13\%$ . —  *$\alpha, \gamma$ -Lutidin*.  $D_{20}^{20}$  0,933,  $n_D^{20} = 1,501$ ,  $E\Sigma_D^{14,0} = -0,58$ . —  *$\alpha, \alpha'$ -Methyläthylpyridin*.  $D_{16,4}^{16,4}$  0,9227,  $n_{H_0}^{16,4} = 1,49840$ ,  $E\Sigma^{16,4}$  für  $\alpha = -0,42$ , für  $\gamma - \alpha = +1\%$ . —  *$\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -äthylpyridin*.  $D_{16,7}^{16,7}$  0,9227,  $n_{H_0}^{16,7} = 1,49924$ ,  $E\Sigma^{16,7}$  für  $\alpha = -0,37$ , für  $\gamma - \alpha = +11\%$ . — *s. Kollidin*.  $D_{22,1}^{22,1}$  0,9166,  $n_{H_0}^{22,1} = 1,49770$ ,  $E\Sigma^{22,1}$  für  $\alpha = -0,31$ , für  $\gamma - \alpha = +18\%$ .

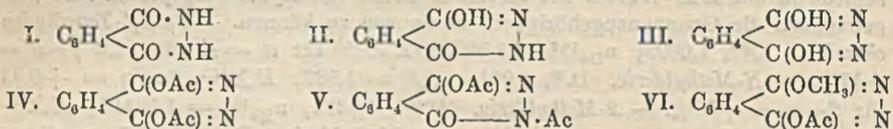
6. Chinolin u. Derivv. Die gegenüber dem Naphthalin stark deprimierte Refraktion u. schwach deprimierte Dispersion des Chinolins zeigen, daß dieses opt. zum Naphthalin in demselben Verhältnis steht wie das Pyridin zum Bzl., u. mau darf daraus schließen, daß es auch eine dem Naphthalin analoge Konst. besitzt (einheitliches System der 5 Doppelbindungen). In der Tat ist es gleich, ob ein Alkyl oder Cl in die eine oder andere Hälfte des Mol. eintritt. Auffallend ist nur die Depression der Refraktion durch  $CH_3$  in 4, während die durch Cl in 8 dem Verh. des o-Chloranilins entspricht. Sonst ist Cl wirkungslos (Unterschied von Naphthalin). — *Chinolin*.  $D_{17,4}^{17,4}$  1,0956,  $n_{H_0}^{17,4} = 1,62832$ ,  $E\Sigma^{17,4}$  für  $\alpha = +0,95$ , für  $\gamma - \alpha = +56\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,05$ . — *Chinaldin*.  $D_{20}^{20}$  1,059,  $n_D^{20} = 1,607$ ,  $E\Sigma^{25,4}$  für  $\alpha = +1,26$ , für  $\gamma - \alpha = +61\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,35$ . — *4-Methylchinolin*. Kp. 258°,  $D_{13,7}^{13,7}$  1,0888,  $n_{H_0}^{13,7} = 1,62221$ ,  $E\Sigma^{13,7}$  für  $\alpha = +0,75$ , für  $\gamma - \alpha = +55\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +0,8$ . — *8-Methylchinolin*.  $D_{20}^{20}$  1,073,  $n_D^{20} = 1,616$ ,  $E\Sigma^{20,8}$  für  $\alpha = +0,99$ , für  $\gamma - \alpha = +59\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,05$ . — *7-Methylchinolin*.  $D_{20}^{20}$  1,068,  $n_D^{20} = 1,615$ ,  $E\Sigma^{20,8}$  für  $\alpha = +1,09$ , für  $\gamma - \alpha = +61\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,15$ . — *6-Methylchinolin*.  $D_{20}^{20}$  1,066,  $n_D^{20} = 1,613$ ,  $E\Sigma^{28,0}$  für  $\alpha = +1,17$ , für  $\gamma - \alpha = +61\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,25$ . — *6-Propylchinolin*.  $D_{15,8}^{15,8}$  1,0257,  $n_{H_0}^{15,8} = 1,59081$ ,  $E\Sigma^{15,9}$  für  $\alpha = +1,09$ , für  $\gamma - \alpha = +61\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,2$ . — *3-n-Amylchinolin*.  $D_{16,7}^{16,7}$  1,0030,  $n_{H_0}^{16,7} = 1,57628$ ,  $E\Sigma^{16,7}$  für  $\alpha = +1,00$ , für  $\beta - \alpha = +54\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,1$ . — *2,3-Dimethylchinolin*. F. 67–68°,  $D_{9,9}^{9,9}$  0,9980,  $n_{H_0}^{9,9} = 1,57681$ ,  $E\Sigma_a^{9,9} = +1,47$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,25$ . — *2,4-Dimethylchinolin*.  $D_{13,65}^{13,65}$  1,0567,  $n_{H_0}^{13,65} = 1,61131$ ,  $E\Sigma^{13,65}$  für  $\alpha = +1,12$ , für  $\beta - \alpha = +57\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +1,15$ . — *2-Chlorchinolin*. F. 37–38°,  $D_{56,3}^{56,3}$  1,2174,  $n_{H_0}^{56,3} = 1,62101$ ,  $E\Sigma^{56,3}$  für  $\alpha = +1,06$ , für  $\gamma - \alpha = +61\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +0,95$ . — *8-Chlorchinolin*. Kp. 288°,  $D_{14,3}^{14,3}$  1,2834,  $n_{H_0}^{14,3} = 1,64951$ ,  $E\Sigma^{14,3}$  für  $\alpha = +0,59$ , für  $\gamma - \alpha = +56\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +0,65$ . — *6-Chlorchinolin*. F. 44–45°,  $D_{56,4}^{56,4}$  1,2146,  $n_{H_0}^{56,4} = 1,61931$ ,  $E\Sigma^{56,4}$  für  $\alpha = +1,08$ , für  $\beta - \alpha = +54\%$ ,  $E\Sigma_D^{20} = +0,95$ . — *5-Chlorchinolin*. F. 31°,

Kp. 270–271°,  $D_{20}^{57.6}$  1,2158,  $n_{H_0}^{57.6} = 1,61923$ ,  $E_{\Sigma}^{57.6}$  für  $\alpha = +1,04$ , für  $\beta - \alpha = +56\%$ ,  $E_{\Sigma}^{20} = +0,95$ .

7. Hydrierte Chinoline. Wie die Theorie fordert, entsprechen im opt. Verh. die Py-Tetrahydrochinoline den alkylierten Anilinen, die Bz-Tetrahydrochinoline den Dialkylpyridinen u. die Dekahydrochinoline den aliph. Aminen. Die Werte des Bz-Tetrahydrochinaldins erscheinen etwas zu hoch. Die Unterschiede in den  $E_{\Sigma}$ -Werten der einzelnen Arten von Hydrierungsprodd. sind groß genug, um die Gruppenzugehörigkeit bestimmen zu können. — *1,2,3,4-Tetrahydrochinolin*.  $D_{20}^{14.6}$  1,0605,  $n_{H_0}^{14.6} = 1,59226$ ,  $E_{\Sigma}^{14.6}$  für  $\alpha = +0,63$ , für  $\gamma - \alpha = +47\%$ . — *N-Methylderiv.*  $D_{20}^{20}$  1,021,  $n_{H_0}^{20} = 1,582$ ,  $E_{\Sigma}^{17.3}$  für  $\alpha = +0,94$ , für  $\beta - \alpha = +50\%$ . — *2-Methylderiv.*  $D_{20}^{10.4}$  1,0362,  $n_{H_0}^{16.4} = 1,58418$ ,  $E_{\Sigma}^{16.4}$  für  $\alpha = +0,85$ , für  $\gamma - \alpha = +51\%$ . — *8-Methylderiv.*  $D_{20}^{13.3}$  1,0457,  $n_{H_0}^{13.3} = 1,58879$ ,  $E_{\Sigma}^{13.3}$  für  $\alpha = +0,75$ , für  $\gamma - \alpha = +49\%$ . — *2,4-Dimethylderiv.*  $D_{20}^{10.7}$  1,0015,  $n_{H_0}^{10.7} = 1,56378$ ,  $E_{\Sigma}^{10.7}$  für  $\alpha = +0,88$ , für  $\gamma - \alpha = +47\%$ . — *2,6-Dimethylderiv.*  $D_{20}^{57.0}$  0,9710,  $n_{H_0}^{57.0} = 1,54704$ ,  $E_{\Sigma}^{57.0}$  für  $\alpha = +1,07$ , für  $\gamma - \alpha = +53\%$ . — *2,4,5,8-Tetramethylderiv.*  $D_{20}^{18.3}$  0,9871,  $n_{H_0}^{18.3} = 1,55513$ ,  $E_{\Sigma}^{18.3}$  für  $\alpha = +0,72$ , für  $\gamma - \alpha = +42\%$ . — *2-Phenylderiv.*  $D_{20}^{15.7}$  1,1036,  $n_{H_0}^{15.7} = 1,63156$ ,  $E_{\Sigma}^{15.7}$  für  $\alpha = +0,82$ , für  $\beta - \alpha = +46\%$ . — *5,6,7,8-Tetrahydrochinolin*.  $D_{20}^{10.8}$  1,0402,  $n_{H_0}^{10.8} = 1,55136$ ,  $E_{\Sigma}^{10.8}$  für  $\alpha = -0,15$ , für  $\beta - \alpha = +18\%$ . — *2-Methylderiv.*  $D_{20}^{17.2}$  0,9974,  $n_{H_0}^{17.2} = 1,54088$ ,  $E_{\Sigma}^{17.2}$  für  $\alpha = +0,18$ , für  $\gamma - \alpha = +28\%$ . — *2,3,4-Trimethylderiv.*  $D_{20}^{12.6}$  1,0208,  $n_{H_0}^{12.6} = 1,55410$ ,  $E_{\Sigma}^{12.6}$  für  $\alpha = -0,19$ , für  $\gamma - \alpha = +23\%$ . — *2,4-Dimethyldekahydrochinolin*.  $D_{20}^{17.0}$  0,9209,  $n_{H_0}^{17.0} = 1,48775$ ,  $E_{\Sigma}^{17.0}$  für  $\alpha = +0,04$ , für  $\gamma - \alpha = +4\%$ . — *2,3,4-Trimethylderiv.*  $D_{20}^{10.0}$  0,9367,  $n_{H_0}^{10.0} = 1,49349$ ,  $E_{\Sigma}^{10.0}$  für  $\alpha = -0,32$ , für  $\beta - \alpha = +5\%$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 438–65. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

**Dr. Radulescu und Victor Georgescu, Über die Konstitution des Phthalhydrazids.** Über die drei angeblich verschiedenen Verb. von der Zus. eines Phthalhydrazids vgl. MIHĂILESCU u. FLORESCU (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 8. 303; C. 1924. II. 1590). Vff. haben die drei Verf. nachgearbeitet u. gefunden, daß die entstehenden Prodd. nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus Eg. ident. sind. Die Eigenschaften der Verb. sind nur zu vereinbaren mit der von FÜRSTERLING aufgestellten Formel I. eines *1,4-Dioxophthalazintetrahydrids* bezw. den tautomeren Formeln II. oder III. eines *1,4-Dioxyphthalazins*, u. zwar aus folgenden Gründen: 1. Farblosigkeit u. sehr hoher F., während ein N-Aminophthalimid gelb sein u. niedriger schm. müßte. — 2. Keine Rk. mit Aldehyden jeder Art. — 3. Säurenatur, B. von Monometallsalzen. Dies erklären MIHĂILESCU u. FLORESCU mit Ringaufspaltung, die Vff. für ganz unwahrscheinlich halten, da mit sd. Fehling-scher oder ammoniakal. Ag-Lsg. keine Red. eintritt, das Ag-Salz vielmehr äußerst stabil ist. Die Salze dürften sich daher von der Formel II. ableiten. — 4. B. eines Mono- u. Di-O-methyläthers, entsprechend II. u. III. Ersterer hat zugleich saure u. schwach bas., letzterer nur bas. Eigenschaften. N-Methylierung nach I. erscheint daher ausgeschlossen, da die so gebildeten echten Säureamide ebenso wenig bas. sein könnten wie I. selbst. Die nur bas. Natur des Dimethyläthers ist entscheidend für seine Konst. u. damit auch für die der Stammverb., da nicht einzusehen wäre, weshalb ein N-Dimethylaminophthalimid bas. Eigenschaften haben u. ferner nicht dieselbe Ringaufspaltung durch Alkali erleiden sollte wie die Stammverb. Übrigens spricht auch der starke Abfall der FF. infolge der Methylierung (334°–232°–77°) für obige Auffassung. — 5. Aus der Lage der FF. ergibt sich auch die Konst. der verschiedenen Acetylderiv. Diese schm. viel niedriger als die Stammverb., daher O-Acetylierung. I.–III. bildet zwei Diacetylderiv., ein stabiles von der Formel IV. u. ein etwas höher schm. labiles von der Formel V., ident. mit

dem von MIHĂILESCU u. FLORESCU beschriebenen Prod. Letzteres verliert schon beim Kochen mit A. das am N haftende Acetyl u. geht in das von MIHĂILESCU u. FLORESCU beschriebene Monoacetylderiv. vom F. 170° über. Dem Acetylderiv. des Monomethyläthers entspricht Formel VI. IV. u. VI. haben bas. Natur, ein weiteres Argument gegen ihre etwaige Auffassung als Derivv. eines N-Aminophthalimids. — 6.  $\text{PCl}_5$  ersetzt ein u. zwei OH-Gruppen durch Cl. — 7.  $\text{P}_2\text{S}_5$  ersetzt beide OH-Gruppen durch SH.

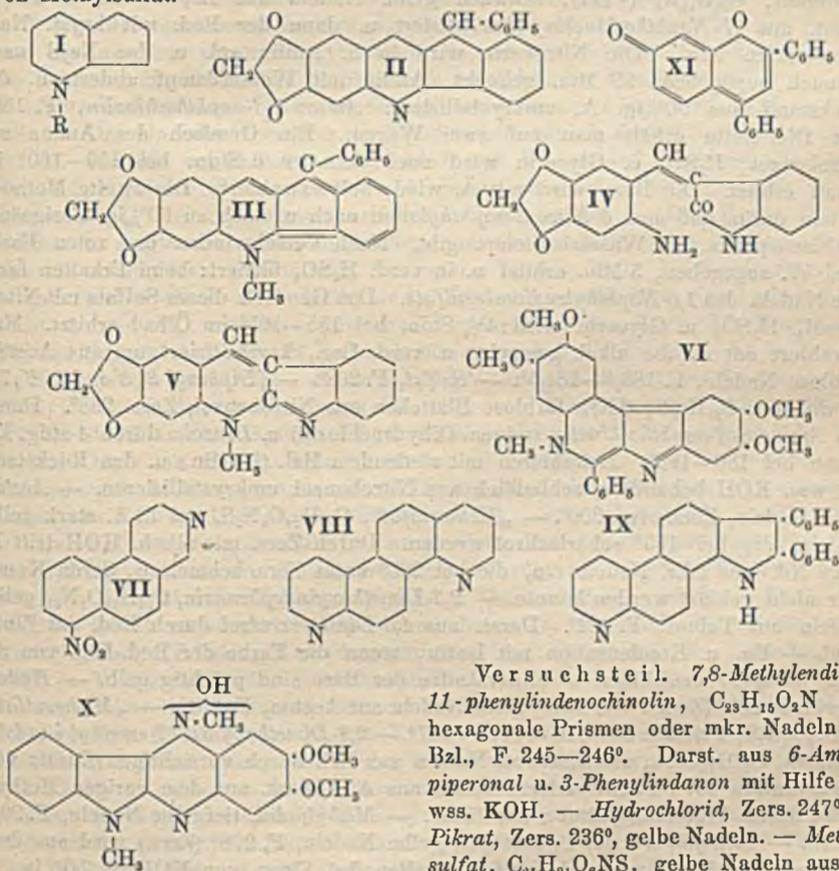


*Phthalhydrazid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$  (I.—III.). Das Verf. von MIHĂILESCU u. FLORESCU liefert ein sofort reines Prod. Monokline, stark lichtbrechende Krystalle, F. 333 bis 334°, schwache einbas. Säure, wird aus alkal. Lsg. von  $\text{CO}_2$  gefällt. Ag-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ , trikline Krystalle, sehr licht- u. hitzebeständig, gibt das  $\text{H}_2\text{O}$  auch bei 150—160° nicht ab. — 1-Methoxy-4-oxyphtalazin,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . Mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. KOH. Krystalle aus A., F. 232°, l. in Alkalien u. starken Säuren, aus letzteren mit W. fällbar. — *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$  (VI.), Nadeln, F. 141°, unl. in W., l. in A. u. verd. Mineralsäuren. — 1,4-Dimethoxyphthalazin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , scidige Nadeln aus Ä., die sich allmählich in mkr. Rhomboeder umwandeln, F. 77°, unl. in Alkalien, l. in verd. Mineralsäuren. Chlorhydrat, Nadeln aus konz. HCl. Chloroplatinat u. Chloroaurat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Au}$ , von nicht n. Zus., swl., sehr beständig. — *Diacetylphthalhydrazid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . a) *Stabiles Deriv.* (IV.). Mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat. Krystallin. Pulver aus A., F. 126°, l. in konz. HCl, dann allmählich Verseifung. b) *Labiles Deriv.* (V.). Mit Acetanhydrid allein, mit Ä. ausfällen. F. 134°, unl. in Säuren. — 1-Oxy-4-chlorphthalazin,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}$ . Mit  $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$  (140°, 4 Stdn.), dann auf Eis. Der in Ä. unl. Teil bildet schwach cremefarbige Nadeln aus Eg., F. 274°. Der in Ä. l. Teil ist ein Gemisch des *Dichlorderiv.* u. von P-Verbb. des Monochlorderiv., aus dem dieses mit sd. Eg. isoliert werden kann. — 1,4-Dimercaptophthalazin,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$ . Mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  (200°, 6 Stdn.), den in verd. Alkali l. Teil mit Säure füllen. Gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. 262 bis 265°, unl. in A. Nebenprod.: F. 175—177°, auch S-haltig. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 881—90.)

LINDENBAUM.

James Wilson Armit und Robert Robinson, *Polynucleare heterocyclische aromatische Typen*. II. *Einige Anhydroniumbasen*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 827; C. 1923. I. 444.) Aufbauend auf ihrer Theorie der cycl. Konjugation u. der elektron. Sextettbildung in aromat. heterocycl. Systemen kommen Vff. zu der Überlegung, daß eine Darst. von Kernen des Typus I theoret. denkbar ist. Eine Verb., die solch einen Kern enthält, wurde dargestellt durch Kondensation von 6-Aminopiperonal mit 3-Phenylindanon in alkoh. Lsg. durch KOH, wobei das Chinolinderiv. II u. durch Zers. dessen Methylsulfats mit h. wss.-alkoh. KOH die Anhydroniumbase III gebildet wird. Für die aromat. Sextettbildung sind 24 Elektronen verfügbar, wenn die freien Elektronen des N-Atoms mitgerechnet werden. Vff. schlagen vor, Verbb. der Klasse, die hier in Frage kommen, u. welche eine Zwischenstellung einnehmen, zwischen den polarisierten aromat. Typen u. neutralisierten chinonoiden Systemen, Anhydroniumbasen zu nennen. — 3-Carbolin-methylhydroxyd verliert  $\text{H}_2\text{O}$  u. bildet ein Anhydrid: 3-Methyl-3-i-carbolin. Entsprechend wird auf indirektem Weg in der Chinindolinreihe durch Kondensation von 6-Aminopiperonal mit Oxindol u. nachfolgender Behandlung des gebildeten Aminopiperonylidenoindols (IV) mit Methylsulfat u. dann mit alkoh. KOH unter Ringschluß (W.-Abspaltung) die Base V gebildet, deren Konst. wie bei III schon

angedeutet, nicht scharf entschieden werden kann, ob chinonoid oder polar aromatisch. — Eine scharlachrote Anhydroniumbase der 4-Carbolinreihe (Harmintypus) wurde dargestellt durch Zers. von *Phenyldiveratroloharmyrinmethylsulfat* mit KOH u. entspricht der Konst. VI. Die Stellung der Nitrogruppe in *Nitro-8-β-naphthochinolin* (VII) wurde bestimmt durch die Beobachtung, daß das entsprechende Aminonaphthochinolin durch Skraupsche Rk. in *Naphthodichinolin* (VIII) übergeführt werden kann, welche Verb. man auch erhält aus *1,6-Naphthylendiamin*. Durch Kondensation mit Benzoin entsteht aus *Amino-8-β-naphthochinolin* ein Indolderiv. IX. Die Zers. dessen Methylsulfats liefert zweideutige Ergebnisse u. deutet auf Oxydationsvorgänge. — Auch in der *Indolophenazinreihe* werden Anhydroniumbasen dargestellt u. untersucht. Die orangerote Base kann in ein stabiles Methylhydroxyd X übergeführt werden. — Das *Anhydropropanol* (XI) kann die Konst. eines Phenolbetains haben u. ist dann die Anhydroniumbase, die sich von dem *Oxydiphenylbenzopyryliumhydroxyd* ableitet. Solchermaßen ist auch ihr Verh. bei der Addition von Methylsulfat.



Versuchsteil. *7,8-Methylendioxy-11-phenylindenoquinolin*,  $C_{23}H_{16}O_2N$  (II), hexagonale Prismen oder mkr. Nadeln aus Bzl., F. 245—246°. Darst. aus *6-Aminopiperonal* u. *3-Phenylindanon* mit Hilfe von wss. KOH. — *Hydrochlorid*, Zers. 247°. — *Pikrat*, Zers. 236°, gelbe Nadeln. — *Methylsulfat*,  $C_{28}H_{21}O_6NS$ , gelbe Nadeln aus A., F. 233°. — *Methyljodid*, schwach gelbe

Nadeln aus A., F. 241—242° (Zers.). — *Anhydro-[7,8-methylendioxy-11-phenylindenoquinolinmethylhydroxyd]*,  $C_{21}H_{17}O_2N$ , grüne, mkr. Nadeln, dunkel bei 226°, F. 246 bis 247° (Zers.), entsteht aus dem Methylsulfat durch Zusatz von KOH (5 ccm 50%ig. Lsg.) zu der h. Lsg. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, Sintern 221°, F. 226°. —

*Methyljodid*, blaßgelbe Verb., die mit KOH in wss. Lsg. einen orangefarbenen, amorphen Nd. gibt. — *3-Methyl-3-i-carbolin*,  $C_{12}H_{10}N_2$ , gelbe Prismen, F. 140°. Darst. durch Behandlung einer konz. wss. Lsg. des *3-Carbolinmethylsulfats* mit 40%ig. KOH. Die Anhydroniumbase wird mit PAc. extrahiert, aus dem sie beim Erkalten krystallisiert. — *6'-Aminopiperonylidenoindol*,  $C_{16}H_{12}O_3N_2$  (IV), tieforangefarbene Nadeln, Zers. 226°, aus Amino-6-piperonal u. Oxindol in  $CH_3 \cdot OH$ . — *Pikrat*, tiefgelbe Nadeln aus A., dunkeln bei 235°, kein F. bis 300°. — „*Methosulfat*“,  $C_{18}H_{18}O_7N_2S$ , gelbe Nadeln aus 50%ig. A., dunkelt bei 289°, kein F. bis 300°. — *10,11-Anhydro-[7,8-methylendioxychinindolin-10-methylhydroxyd]*,  $C_{17}H_{12}O_2N_2$  (V), F. 244°, aus A., ist relativ stabil u. kann sublimiert werden. Die Salze mit Mineralsäuren u. das Pikrat sind gelbe Nadeln. — *Anhydroniumbase*, *Py-N-Methylphenyldiveratrolo-i-harmyrin*,  $C_{30}H_{21}O_4N_2$  (VI), scharlachrote, prismat. Nadeln, die bei 140° dunkeln u. endlich bei 264° schmelzen (Zers.). — *Methyljodid*, gelbe mkr. Nadeln, F. 266 bis 267°. — *Methylsulfat*,  $C_{22}H_{28}O_8N_2S$ , orangegelbe Nadeln aus A. — *1,6-Naphthodicholin*,  $C_{16}H_{10}N_2$  (VIII), schwach gelbe Nadeln aus Ä., F. 183,5—184,5°. Darst. aus  $\beta$ -Naphthochinolin, das nitriert u. dann der Red. mit kryst.  $Na_2S$  unterworfen wird. Die Nitroverb. wird in h. Anilin gel. u. das  $Na_2S$  nach u. nach zugegeben, 30 Min. gekocht, Anilin mit Wasserdampf abdest. u. der Rückstand aus 30%ig. A. umkrystallisiert: *Amino-8- $\beta$ -naphthochinolin*, F. 158°. Das Dicholin erhält man auf zwei Wegen. Ein Gemisch des Amins mit Nitrobenzol,  $H_2SO_4$  u. Glycerin wird nach SKRAUP 6 Stdn. bei 150—160° im Ölbad erhitzt. Die Base wird mit Ä. wiederholt extrahiert. Die zweite Methode besteht darin, daß man *5-Nitro-2-naphthylamin* nach u. nach zu 60%ig. Essigsäure u. Eisenspänen bei Wasserbadtemp. gibt. Nach Verschwinden der roten Farbe wird W. zugegeben, 5 Min. erhitzt u. in verd.  $H_2SO_4$  filtriert: beim Erkalten farblose Nadeln des *1,6-Naphthylendiaminsulfats*. Das Gemisch dieses Sulfats mit Nitrobenzol,  $H_2SO_4$  u. Glycerin wird  $4\frac{1}{2}$  Stdn. bei 155—165° im Ölbad erhitzt. Man extrahiert mit Ä. die alkal. gemachte u. verd. Lsg., krystallisiert um aus Aceton, farblose Nadeln, F. 183,5—184,5°. — *Sulfat*, F. 268°. — [*Diphenyl-2',3'-indolo-6',7'-5,6-chinolin*,  $C_{27}H_{18}N_2$  (IX), farblose Blättchen aus Nitrobenzol, Zers. 298°. Darst. aus *Amino-8- $\beta$ -naphthochinolin* (seinem Dihydrochlorid) u. *Benzoin* durch 4-stdg. Erhitzen bei 180—190°. Extrahieren mit siedendem Bzl. (10 Min.) u. den Rückstand mit wss. KOH behandeln, schließlich aus Nitrobenzol umkrystallisieren. — *Acetat*, gelbe Nadeln, Zers. etwa 300°. — „*Methosulfat*“,  $C_{20}H_{14}O_4N_2S$ , aus h. A. stark gelbe Nadeln, die bei 165° scharlachrot werden. Durch Zers. mit alkoh. KOH tritt B. eines Nd. aus mkr. Nadeln ein, die bei 225° unter Zers. schmelzen, deren Konst. aber nicht geklärt werden konnte. — *2,3-Dimethoxyindophenazin*,  $C_{16}H_{13}O_2N_3$ , gelbe Nadeln aus Toluol, F. 284°. Darst. aus *4,5-Dinitroveratrol* durch Red. mit Zinkstaub + Eg. u. Kondensation mit Isatin, wenn die Farbe der Red.-Lsg. von rot nach blaßgelb umschlägt. — Mineralsalze der Base sind prächtig gelb. — *Hydrochlorid*, F. 290° (Zers.). — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 254°. — „*Methosulfat*“,  $C_{18}H_{19}O_6N_3S$ , Prismen aus  $CH_3 \cdot OH$ , F. 247°. — *2,3-Dimethoxy-5(11?)-methyl-i-indophenazin*,  $C_{17}H_{15}O_2N_3$ , scharlachrote Nadeln aus Bzl. durch vorsichtigen Zusatz von PAc., Sintern 257°, F. 261° oder Prismen aus A.; Darst. aus dem vorigen Methylsulfat durch Wasserabspaltung mit KOH. — *Methyljodid*, tiefgelbe Nadeln, F. 205° (Zers.). — *Methylhydroxyd*,  $C_{17}H_{17}O_3N_3$ , gelbe Nadeln, F. 278° (Zers.) wird aus dem Dimethoxyindophenazinmethylsulfat erhalten bei Einw. von KOH in 50%ig. A. in der Kälte. — *Dimethoxymethyl-i-indophenazindimethylsulfat*,  $C_{21}H_{17}O_{10}N_3S$ , orange Nadeln, F. 238°, aus A. — *2,3-Dimethoxy-6-methylindophenazin-11(8?)methylhydroxyd*,  $C_{18}H_{19}O_3N_3$  (X), gelborange Nadeln, F. 164°, aus A.; Darst. aus dem vorigen Dimethylsulfat durch Zusatz von KOH zur h. Lsg. — *7-Methoxy-4-phenylflavyliums*salze werden erhalten aus *Anhydro-[7-oxy-2,4-diphenylbenzopyranol-*

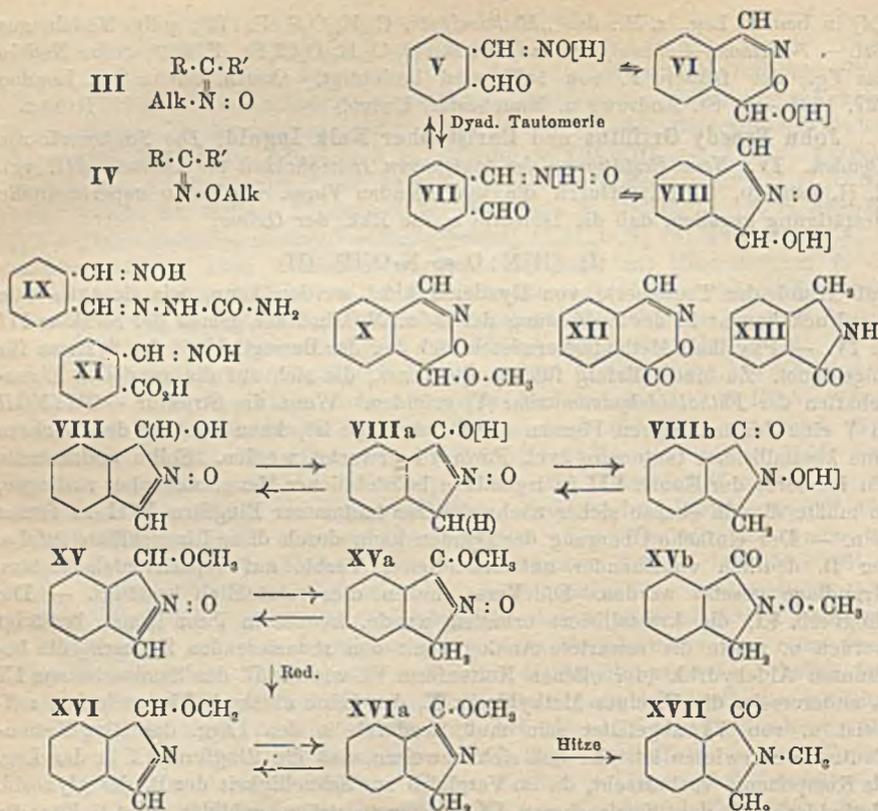
1,4] in benzol. Lsg., z. B.: das „Methosulfat“,  $C_{23}H_{20}O_6S$ , F. 179°, gelbe Nadeln aus Bzl. — 7-Methoxy-4-phenylflavylumferrichlorid,  $C_{22}H_{17}O_2Cl_2Fe$ , F. 191°, gelbe Nadeln aus Eg.; der frühere F. von 185° wird berichtigt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1604—18. St. Andrews u. Manchester, Univv.) HORST.

John Preedy Griffiths und Christopher Kelk Ingold, *Die Tautomerie von Dyaden*. IV. *Neue Bestätigung der tautomeren Beweglichkeit der Oxime*. (III. vgl. E. H. INGOLD, S. 802.) Durch die vorliegenden Verss. wird eine experimentelle Bestätigung gegeben, daß die Isomerie u. die Rkk. der Oxime:



auf Grund der Tautomerie von Dyaden erklärt werden kann, wie sie auch zum Ausdruck kommt in der Auffassung der O- u. N-Oximäther gemäß der Struktur III u. IV. — Physikal. Methoden erwiesen sich bei der Beweglichkeit des Systems für ungeeignet. Zu einem Erfolg führten die Verss., die sich auf die speziellen Eigenschaften der *Phthalaldehydmonoxime* (V) gründen. Wenn die Struktur —CII:NOH in V eine der tautomeren Formen der Oximgruppe ist, kann wie bei den Zuckern eine krystallisierte tautomere cycl. Form VI erwartet werden. Sollte andererseits ein Isomeres der Konst. VII in irgendwie beträchtlicher Menge nebenher vorliegen, so müßte dies in ebenso sicher nachweisbarer tautomerer Ringform VIII zu fassen sein. — Der einfache Übergang der Dyaden kann durch diese Ringschlüsse infolge der B. deutlich voneinander unterscheidbarer Verb. auf experimentell sichere Grundlage gesetzt werden. Die Verss. haben dies tatsächlich bestätigt. — Die Ringverb. VI, die krystallisiert erhalten wurde, konnte in ihrer Konst. bestätigt werden u. zeigte die erwartete Analogie mit den reduzierenden Zuckern, die bekannten Aldehydrkk. (der offenen Kettenform V), wie die B. des Semicarbazons IX u. andererseits die B. eines Methylderiv. X, das keine aldehyd. Eigenschaften aufweist u. von VI abgeleitet sein muß, wodurch in den Lsgg. die Ring-Ketten-Tautomerie erwiesen ist. Es ließ sich beweisen, daß die Ringform VI in der Lsg. als Komponente vorherrscht, da im Vergleich zur Schnelligkeit der B. des glykosid. Methylderiv. X das Semicarbazon IX ungemein träge gebildet wird. Für die größere Stabilität der Ringverb. VI im Gleichgewicht ist auch bestätigend das Verh. bei der Oxydation mit k.  $KMnO_4$ , wobei als Hauptprod. *Anhydro-[o-carboxybenzaldehydoxim]* (1-Oxo-2,3-benzoxazin) (XII) erhalten wird, hingegen nur wenig der Oximsäure XI. — Die zweite Ringverb. VIII (entsprechend der zweiten Oximstruktur VII) konnte gleichfalls isoliert werden. Ihre Konst. wurde bestätigt durch die Red. zu *Phthalimidin* (XIII), wodurch der zugrunde liegende heterocycl. Ring bewiesen ist. Durch Oxydation wurde *Phthalimid* (XIV) erhalten. Verb. VIII reagiert jedoch nicht allein entsprechend dieser Formulierung. Sie ist tautomeren Umlagerungen (Triaden, Tetraden) unterworfen, die durch die Gleichgewichte VIII  $\rightleftharpoons$  VIIIa  $\rightleftharpoons$  VIIIb veranschaulicht sind. Für alle diese Formen konnte die experimentelle Bestätigung erbracht werden. Das gelbe Na-Salz u. das intensiv gefärbte Fe-Salz können nicht von VIII jedoch von den beiden anderen Formen hergeleitet werden. Eines der beiden isomeren Methylderiv. leitet sich zweifellos von VIIIb ab, denn es kann ohne vorherige Hydrolyse nicht zu XIII reduziert werden; es entspricht diese N-Methoxyverb. daher der Formel XVb. Das andere Methylderiv. (Nebenprod.) leitet sich als C-Methoxyverb. von VIII oder VIIIa ab, denn es liefert durch Red. *O-Methylphthalimidin* (XVI oder XVIa); dieses Methylderiv. wird den Formeln XV oder XVa oder wahrscheinlicher beiden entsprechen. *O-Methylphthalimidin* geht leicht in *N-Methylphthalimidin* (XVII) über.

Versuche. *Phthalaldehyd* (nach THIELE u. GUNTHER, LIEBIGS ANN. 347. 107 [1906] bereitet) wird in  $CH_3OH$  gel. mit Hydroxylamin in der Kälte versetzt u. nach wenigen Min. mit Ä. extrahiert. Nach Trennung von dem isomeren Oxy



indoloxyd durch Krystallisation wird *1-Oxy-2,3-benzoxazin*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , (VI) in Prismen F. 114–115° erhalten. — *1-Methoxy-2,3-benzoxazin*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , (X), Platten F. 77° aus Ä. — *1-Äthoxy-2,3-benzoxazin* wurde krystallisiert dargestellt wie die vorige Verb., es wird leicht ölig, wurde nicht analysiert. — *Phthalaldehyd-1-oxim-2-semicarbazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ , (IX), mkr. krystallines Pulver aus Essigester F. 235° (Zers.). — *Phthalaldehyd-1-oxim-2-p-nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$ , gelbe Prismen, F. 175° (Zers.) aus Essigester. — Durch Oxydation von VI in Ä. mit k.  $\text{KMnO}_4$  (1% ig. Lsg.) u. überschüssigem  $\text{MgSO}_4$  entsteht *o-Carboxybenzaldoxim*, (XI), F. 120° bezw. die *Anhydroverb.* XII, F. 186°. — *1(3)-Oxy-i-indol-2-oxyd (N-Oxyphthalimidin)*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (VIII u. Isomere) kann nach verschiedenen, in Einzelheiten voneinander abweichenden Methoden, bzgl. derer auf das Original hingewiesen sei, dargestellt werden u. bildet wohldefinierte Prismen, F. 181° aus Chlf. — Red. von VIII in  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  mit 3% ig. Na-Amalgam bei 50–60° führt zu *Phthalimidin* (XIII) F. 150–151° (aus Bzl.). Quantitative Ausbeuten an XIII werden auch erhalten durch Red. mit Zinkstaub in Eg. — Die Oxydation von VIII (A. als Lösungsm.) mit  $\text{KMnO}_4$  führt zu *Benzaldoxim-o-carbonsäure* (XI) u. *Phthalimid*, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt werden. — *N-Methoxyphthalimid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , (IX b), lange Nadeln F. 74° aus Ä.-Lg. — Mit Zinn u. HCl gelingt die Red. zu Phthalimidin. Oxydation von IX b in neutr. Lsg. durch  $\text{KMnO}_4$  in Ggw. von  $\text{MgSO}_4$  führt zu *Oxy-i-indoloxyd* u. *Phthalimid*. — *1(3)-Methoxy-i-indol-2-oxyd*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , (XV oder XVa), Prismen F. 52–53° aus Lg. — Red. von XV bezw. XVa mit Zinkstaub in kochender Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  führt zu *O-Methylphthalimidin*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$ , (XVI oder

XVI a), F. ca. 40°, Neigung zur Verflüssigung. Durch Erhitzen in offener Röhre bis zur beginnenden Zers. tritt Umlagerung in *N*-Methylphthalimidin (XVII) ein. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1698—1708. Leeds, Univ.) HORST.

**K. Kunz** und **K. Sehrbündt**, *Beitrag zur Kenntnis der komplexen Metallverbindungen des Chlorophylls*. I. (Die auffallende Ähnlichkeit der Chlorophylline mit den Metallverb. indigoider Körper (vgl. S. 2151) gab die Veranlassung zu einer Nachprüfung der Verhältnisse beim Blattgrün. Als Ausgangsmaterial dienten die beim alkal. Abbau des Chlorophylls erhaltenen Körper, die im engen Anschluß an die Vorschriften von WILLSTÄTTER aus Brennesseln gewonnen wurden. Im Vergleich mit Indigo stellen Vf. fest, daß beide Farbstoffe, Chlorophyll u. Indigo, eine ausgesprochene Fähigkeit zur Komplexbildung zeigen, die sowohl zur Aufnahme von Metallen als auch zur B. von Molekülverb. analoger Zus. führt. Die Rkk. verlaufen unter Farbvertiefung, auf 1 Mol. des Metalles bzw. einer anderen Verb. entfallen im allgemeinen vier Pyrrolkerne, deren N-Atome die Bindung vermitteln. Gegen Säuren sind die Komplexe sehr empfindlich, gegen Alkalien ziemlich beständig. Von den Chlorophyllkomplexen ist die K-Verb. die unbeständigste. Die Cu-Verb. ist sehr beständig, während der Mg-Komplex des natürlichen Farbstoffs zwischen beiden steht. Die Schwermetallverb. wurden durch Einw. von Acetaten auf die metallfreien Porphyrine (meist in Form der Ester) dargestellt. Die Cu- u. Zn-Verb. enthalten 4 Pyrrolkerne auf 1 Atom des Metalls, nur die Cu-Verb. des Rhodoporphyrins enthält 8 Pyrrolkerne auf 1 Atom Cu, analog der Cu-Verb. des Phäophytins von WILLSTÄTTER u. SJÖBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. 138. 171; C. 1924. II. 1801); das Analogon zu letzterem bildet in der Indigoreihe der *N,N'*-Diphenylindigo (vgl. S. 2151), in diesen Komplexen erreicht Cu die hohe Koordinationszahl 8. — Ebenso wie bei den Indigoiden erfolgt auch bei den Porphyrinestern die Aufnahme von Metallen (K, Cu, Zn) in Xylol als Lösungsm. ohne Entw. von H. Die mit Cu erhaltene Komplexverb. ist mit der mit Cu-Acetat erhaltenen ident., sie enthält 1 Atom Cu auf 1 Mol. des Esters. Analoge, vorläufig nur qualitativ untersuchte Erscheinungen konnten auch bei Einw. von Zn- oder Mg-Amalgam festgestellt werden, während die Einw. von Mg-Acetat auf Chlorophyll bisher zu keinem Ergebnis geführt hat. Mit  $ZnCO_3$  bilden die Porphyrinester, ebenso wie Indigo, beim Schütteln in benzol. Lsg. komplexe Zn-Verb., die 1 Atom Zn auf 1 Mol. des Esters enthalten. — Die von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 371. 92; C. 1910. I. 829) in Pyridin-Lsg. dargestellte kristallisierte Fe-Verb. des Rhodoporphyrins erwies sich bei der Nachprüfung als durch Fe-Salz verunreinigtes Ausgangsmaterial. Die Einw. von  $FeCl_3$  auf den Porphyrinester in Acetonitril führte dagegen zu einer Additionsverb. aus je 1 Mol. beider Komponenten, die sich in ihrer Zus. u. ihren Eigenschaften vollkommen an die entsprechenden  $FeCl_3$ -Indigoverb. (vgl. S. 2152) anschließt. — Mit  $Ba(OH)_2$  entstehen unter Farbvertiefung Analoge zu den Komplexen, die WILLSTÄTTER bei der Einw. von Alkalihydroxyd auf die Chlorophylline erhalten hat u. denen er Konst. zuschreibt, in denen die Wasserstoffatome der Iminogruppen durch Alkalimetall ersetzt sind. Auch Indigo bildet entsprechende Verb. mit Alkalihydroxyd oder  $Ba(OH)_2$ , denen jedoch KUNZ u. GÜNTHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2027; C. 1923. III. 1474) die Konst. additiver Komplexverb. zuschreiben. Wegen der gleichen Eigenschaften dieser Verb. aus Indigo u. Chlorophyll sind letzteren wahrscheinlich auch analoge Konst. als Additionsverb. zuzuschreiben. Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt die Unters. der Einw. von Alkalimetall auf Chlorophyllderiv. in wasserfreien Lösungsm.; die Rk. erfolgt nur langsam oder garnicht, während sie unter der Annahme von sauer reagierenden Iminogruppen schneller zu erwarten wäre; außerdem verlief die Rk. ohne Entw. von H. — Die Parallele zwischen Chlorophyll- u. Indigometallverb. läßt sich noch weiter auf

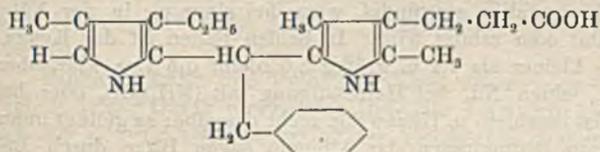
den Vorgang der Salzbildung mit Mineralsäuren ausdehnen, die in beiden Fällen unter Farbvertiefung verläuft u. sich als typ. Halochromieerscheinung erweist. — Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei beiden Farbstoffen (Indigo u. Chlorophyll) die B. von Komplexen unter Farbvertiefung verläuft, während umgekehrt die Aufhebung des komplexen Zustandes zu einer Aufhellung der Farbe führt.

Versuche. *Pyrroporphyrin*. Darst. aus Brennesseln durch Extraktion mit 80%ig. Aceton, Isolierung u. Reinigung des Rohchlorophylls u. Verseifung seiner alkoh. Lsg. mit 28%ig. methylalkoh. KOH; Ausbeute an Chlorophyllin-K ca. 3 g aus 1 kg Brennessel. Das K-Salz wurde im Autoklaven mit methylalkoh. KOH allmählich auf 200° erhitzt u. danach das Reaktionsprod. durch W. gefällt. Aus der äth. Lsg. des Rohprod. wurde die als Nebenprod. entstandene Dicarbonsäure *Rhodophyllin* mit 0,03%ig. NH<sub>3</sub> extrahiert u. aus dem Rückstand die Monocarbonsäure *Pyrrophyllin* durch PAe. gefällt; das entsprechende Porphyrin wurde aus letzterem durch Lsg. in Eg., Versetzen mit viel Ä. u. Extraktion mit 2%ig. HCl gewonnen, braunrote Prismen aus Ä. — *Methylester*, rote Prismen aus Acetonitril. — *Metallverb. des Pyrroporphyrinesters: (Pyrroporphyrin) Cu*, aus dem Ester u. Cu-Acetat in Acetonitril (Wasserbad 60—70° erwärmen), rote Nadeln, die beim Erwärmen in Eg.-HCl beständig sind; dieselbe Verb. wird bei der Einw. von Cu-Pulver auf den Ester (in benzol. Lsg. 1½ Stdn. bei 100—120° schütteln) erhalten. — (*Pyrroporphyrin*) *Zn*, mit Zn-Acetat oder ZnCO<sub>3</sub>, wird durch HCl leicht zers. — Bei der Einw. von metall. K auf den Ester in Bzl.-Lg.-Lsg. erfolgt teilweise Verseifung des Esters neben einer geringen tiefergehenden Veränderung; H-Entw. fand nicht statt; das Prod. hatte die Zus. C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>K. — *Rhodoporphyrin*. Darst. aus dem als Nebenprod. gewonnenen Rhodophyllin (vgl. weiter oben) oder aus Chlorophyllin-K bei tieferer Temp., Lsg. in Pyridin u. Fällung mit Eg., kleine Nadeln. — *Methylester*, mit methylalkoh. HCl, Verd. mit W. u. Extraktion mit Chlf., aus Acetonitril umkrystallisiert. — Die *Metallverb. des Rhodoporphyrins* entstehen durch Eingießen der h. Lsg. des Porphyrins in die h. Lsg. des betreffenden Metallacetats; *Cu-* u. *Zn-Verb.*, lange Nadeln, enthalten 1 Atom Metall auf 1 Mol. Ester. In der Kälte bildet sich mit Cu-Acetat eine einheitlich krystallisierende Verb. aus 1 Atom Cu u. 2 Moll. Ester. — *Additionsverb. aus Rhodoporphyrinester u. FeCl<sub>3</sub>*, (C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)·FeCl<sub>3</sub>, aus dem Ester u. FeCl<sub>3</sub> in Acetonitril in der Kälte (Schütteln, bis gerade vollkommene Lsg. eingetreten ist), Fällung der Verb. durch Zusatz von Ä., kleine, braunrote Nadeln aus Chlf., ll. in Acetonitril, wird durch W., Säuren u. Pyridin zers. — *Atioporphyrin* wurde sowohl aus Pyrro- als auch aus Phylloporphyrin durch Erhitzen mit Natronkalk (jeweils nur sehr kleine Mengen) dargestellt, Ausbeute 4—6% der Theorie. Bei der Einw. von metall. K auf die benzol. Lsg. des Porphyrins (50—60°, Dauer 1½-2 Stdn.) erfolgte Farbänderung von Gelbrot nach Rotviolett, meist aber schnell darüber hinaus bis Braunrot. H wurde hierbei nicht entwickelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1868—76. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. für organ. Chemie.)

ZANDER.

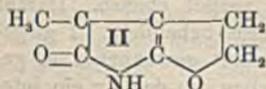
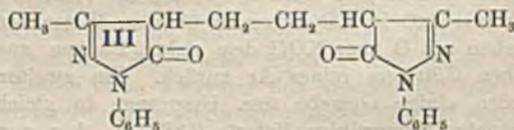
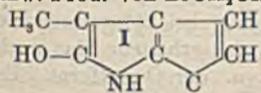
Hans Fischer und Georg Niemann, *Zur Kenntnis des Gallenfarbstoffs*. IX. *Kleinere Mitteilungen*. (VIII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 293; C. 1924. II. 1206.) Die katalyt. Hydrierung des Bilirubins mittels Pd zu *Mesobilirubin* verläuft erheblich rascher, wenn sie bei W.-Badtemp. vorgenommen wird; Ausbeute 55%. Cu-Salz, C 55,62, H 5,44, Cu 11,34, N 7,68, O 19,92%, feine Prismen. Ausbeute aus 100 mg Mesobilirubin höchstens 20 mg. Kein F. bis 350°. Krystallograph. Beschreibung durch STEINMETZ, vgl. Original. Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmm. mit Ausnahme von Pyridin u. Eg. Absorption in Eg: I 634,7, II 580,3; in Pyridin I 661,1—620,5, II 600,4—577,1. Aus den Analysen errechnet sich die Formel C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>CuO<sub>7</sub>, für Bilirubinsäure + 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-oxypyrrrol

:  $\text{CH}_3\text{COO HC}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cu}$ , für Bilirubinsäure + i-Phenopyrrolcarbonsäure,  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cu}$ . Durch Einw. von Br in Chlf. + Eg. auf Mesobilirubin entsteht *Brommesobilirubin*, kleine Prismen aus A. + Chlf. Kristallograph. Unters. vgl. Original. Ll. in allen Lösungsm. ausgenommen Chlf. Aus einer früher (Ztschr. f. Biologie 65, 163; C. 1915. II. 1105) dargestellten dem *Mesobilirubin* isomeren Verb. wurde mit  $\text{HNO}_3$  Methyläthylmaleinimid erhalten. Der für das Mesobilirubin charakterist. Ester war jedoch nicht gewinnbar. Das früher (l. c.) beschriebene Rk.-Prod. aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  u. Bilirubinogen, wahrscheinlich ein *Kondensationsprod.* aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HO}$  u. *Bilirubinsäure* entsteht auch direkt bei der Einw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  auf die durch Red. des Bilirubins mit Natriumamalgam gewonnene Lsg. des Mesobilirubinogens. Ausbeute 10% des Bilirubins. Die Verb. ließ sich nicht katalyt. hydrieren. Sie bleibt unverändert bei der Einw. von  $\text{NaOCH}_3$  bei  $195^\circ$ . Mit h. Eg + HJ entsteht eine kristallisierte Verb.  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$  (?), die aus sodaalkal. Lsg. mit A. isoliert wurde; feine farblose Nadelchen, trigonale Rhomboeder



aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Sie besitzt wahrscheinlich nebenstehende Konst. Beim Abbau entsteht 1 Mol. Imid u. 2 Moll. saure Fraktion. Die Titration stimmt auf eine einbas.

Säure. Die Veresterung gelang nicht. Ehrlichsche Rk. negativ. Opt.-inakt. ebenso wie *Mesobilirubinogen*. Gärende Hefe vermochte Mesobilirubinogen nicht merklich zu verändern. Die Vermutung KÜSTERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 141, 40; C. 1925. I. 850), daß Mesobilirubinogen mit der Mol.-Größe  $\text{C}_{33}$  nur ein Spaltprod. des Bilirubins darstelle, wird auf Grund verschiedener Überlegungen entkräftet, jedoch erscheint es möglich, daß im Bilirubin ein Polymerisationsprod. vorliegt. Die bei der Einw. von  $\text{HNO}_2$  auf Bilirubin entstehende Verb.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$  (H. FISCHER u. HAHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 91, 174; C. 1914. II. 404) stimmt nach Zus. u. Mol.-Gew. mit *Methylvinylmaleinimid*. Bei der Red. mit Al-Amalgam entsteht jedoch eine H-reichere Verb., die mit Methyläthylmaleinimid nicht ident. ist. Krystallkruste aus Ä., sublimiert in quadrat. Krystallen, F.  $58-60^\circ$ , farb- u. geruchlos. Für die nicht red. Verb. kommt Formel I, für die red. Formel II in Betracht. Bei der Einw. von Äthylenbromid auf Acetessigester u. nachheriger Umsetzung mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$  entsteht *Bis-(1-phenyl-4-methylpyrazoly)äthan*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (III). Das Einw.-Prod. von  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  auf  $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$  wurde bei 13 mm dest. Für



die Umsetzung mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$  wurde die bei  $138-143^\circ$  siedende Fraktion verwendet. — Bei *Mykoporphyrin*, dem Farbstoff der *Penicillioopsis clavariaeformis* Solms von REINKE (A. du Jardin Botan. de Buitenzorg 6, 73 [1887]) handelt es sich nicht um ein Porphyrin, da bei Zusatz von Alkali der charakterist. Umschlag der Porphyrine nicht entsteht. Cu wird nicht komplex aufgenommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146, 196—218. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, *Bemerkung zu der Mitteilung von Stefan Goldschmidt und Christian Steigerwald: Über den Abbau von Proteinen durch Hypobromit.* Zu der Mitteilung von GOLDSCHMIDT u. STEIGERWALD (S. 1169) teilt Vf. mit, daß er mit

seinen Schülern schon vor einiger Zeit umfassende Verss. über das Verh. von Diketopiperazinen, Dipeptiden bzw. allgemeiner Polypeptiden u. Eiweißstoffen gegenüber verschiedenen Eingriffen ausgeführt hat, um die Struktur der Proteine zu ermitteln. Aus Dipeptiden konnten bei der Red. bestimmte Umwandlungsprodd. erhalten werden, ebenso aus Diketopiperazinen; im letzteren Falle entstanden die zu erwartenden Piperazine. Aus Eiweiß u. Peptonen konnten gleichfalls Piperazine gewonnen werden. Das bei der Oxydation von Eiweiß entstehende Oxamid wurde auch aus Diketopiperazinen erhalten, dagegen nicht aus Dipeptiden (mit Ausnahme von Glycylglycin). Die von GOLDSCHMIDT u. STEIGERWALD eingeschlagene Arbeitsrichtung wird vom Vf. bereits seit einiger Zeit verfolgt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1821—22. Halle, Univ., Physiolog. Inst.) ZANDER.

**Janet Howell Clark**, *Untersuchungen an bestrahlten Proteinen. I. Koagulation von Eialbumin durch ultraviolettes Licht und Hitze.* Salzfrees Eialbumin wird durch Adsorption ultravioletten Lichts (Wellenlänge  $< 320 \mu\mu$ ) oder durch Hitze ( $100^{\circ} \text{C}$ ) so verändert, daß Koagulation stattfindet, wenn bei einer  $p_{\text{H}}$  in der Nähe des isoelekt. Punktes bestrahlt oder erhitzt wird. In beiden Fällen ist das Koagulationsprod. gleich. Bei  $p_{\text{H}}$  kleiner als 4,4 u. größer 5,6 bleibt die Lsg. klar, aber verhält sich wie Globulin, einen Nd. bei Halbsättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder bei Dialyse bildend. Trotzdem ist Strahlen- u. Hitzewrkg. nicht dasselbe; es gelingt unter ganz bestimmten  $p_{\text{H}}$ - u. Temp.-Bedingungen das Albumin gegen Hitze durch Bestrahlung zu desensibilisieren, außerdem zeigt bei  $p_{\text{H}} = 6,0$  erhitztes Albumin im Gegensatz zu bestrahltem eine starke Zunahme der Viscosität, u. andererseits hat bestrahltes Albumin ( $p_{\text{H}} = 6,0$ ) eine deutlich Senkung der Oberflächenspannung erlitten, während die Hitzeeinwrkg. keine solche Wrkg. entfaltet. Aus diesen Erscheinungen werden Schlüsse auf den Mechanismus des Koagulations- bzw. Denaturierungsprozeß gezogen. (Amer. Journ. Physiol 73. 649—60. JOHNS HOPKINS Univ.) OPPENHEIMER.

## E. Biochemie.

**Louis Lapique**, *Ist die Zelle von einer semipermeablen Membran umgeben?* Kritik der Hypothesen über die Zellgrenzen. (Ann. de physiol. et de physico-chim. biol. 1. 85—104. 1925. Paris, Laborat. de physiol. gén. Sorbonne; Ber. ges. Physiol 31. 724. Ref. v. BRÜCKE.) OPPENHEIMER.

**Amé Pictet, Werner Scherrer und Louis Helfer**, *Über die Gegenwart von Argon in den lebenden Zellen.* (Vgl. S. 732.) Zur Ermittlung der Quelle des l. c. festgestellten Argons wurden 0,9802 g im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $25^{\circ}$  getrocknete Hefe mit  $\text{CuO}$  im  $\text{CO}_2$ -Strom in üblicher Weise verbrannt, das erhaltene Gas nach Mischen mit O über KOH dem elektr. Funken ausgesetzt u. der O entfernt. Es blieben 0,30 ccm reines Ar zurück. Ein zweiter Vers. verlief ebenso. Darauf wurden einige Gewebe tier. Ursprungs in gleicher Weise behandelt. 1 g getrocknetes Hammelhirn lieferte 0,86 ccm, 1 g aus Rinderblut gewonnener u. getrockneter Blutkuchen 0,84 ccm Ar. Es war nun festzustellen, ob das Ar ein integrierender Bestandteil der drei untersuchten Materialien ist oder seine Ggw. einer nur oberflächlichen Adsorption verdankt. Zu diesem Zwecke wurden zwei chem. wohldefinierte Bestandteile des Blutes, Fibrin u. Hämoglobin, in völlig reiner Form u. lufttrocken der gleichen Behandlung unterworfen mit dem Resultat, daß keine Spur Ar aufgefunden wurde. Letzteres ist demnach zweifellos ein integrierender Bestandteil des Blutkuchens u. wohl ebenso der beiden anderen Materialien. Vermutlich ist es in elementarer Form in den Zellen eingeschlossen u. wird erst nach Zerreißung derselben frei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 236 bis 238.) LINDENBAUM.

E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Lloyd Arnold** und **Emil Weiß**, *Das Twort-d'Herellesche Phänomen. Ähnlichkeit der Bakteriophagen mit Toxinen und Fermenten.* Bakteriophagenhaltige Fil. mit A. (9 Teile) behandelt, geben einen Nd., der in NaCl-Lsg. 1. ist u. bakteriophage Eigenschaften besitzt. Wrkg. kann durch Bakterienpassage gesteigert werden. Herst. eines antilyt. Serums möglich (Einspritzung von durch Hitze inaktivierte Lysine). Antibakteriophage Substanzen fallen aus Antiserum mit der Euglobulinfraktion aus. (Journ. of infect. dés. 35. 603—09. 1924. Chicago, Dep. of bacteriol. pathol. a prev. med., Loyola univ. school of med.; Ber. ges. Physiol 31. 796. Ref. v. GUTFELD.) OPPENHEIMER.

**H. Löffler** und **H. Lacroix**, *Versuche über die Vererbbarkeit der den Vergärungsvorgang beeinflussenden Eigenschaften von Hefezellen.* Verss. zeigten, daß bei zunehmendem Alter der Hefekulturen die B. von CO<sub>2</sub> immer später einsetzt. Jedoch wird bei genügend langer Dauer der Gärung die Menge der gebildeten CO<sub>2</sub> nicht verringert. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 53. 91—94. 101—03. 162—64.) HESSE.

**Richard Kuhn** und **Friedrich Ebel**, *Einwirkung von Hefe auf Glycidsäuren.* (Vgl. S. 183.) Durch untergürige Hefe der Löwenbräu-A.-G., München, wurden aus *cis*- u. *trans*-Glycididicarbonsäure gleiche CO<sub>2</sub>-Mengen abgespalten. Äquimolekulare Lsgg. von *Brenztraubensäure* lieferten 2—4 Mal mehr CO<sub>2</sub>. Dasselbe Geschwindigkeitsverhältnis ergab sich bei Anwendung von Trockenhefe u. von Maccrationsäften, die nach LEBEDEW bereitet waren. Die angewandten Dicarbonsäuren geben anscheinend unter dem Einfluß der Hefefermente nur 1 Mol. CO<sub>2</sub> ab entsprechend der Gleichung: HOOC·CH—CH·COOH → HOOC·CH—CH<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>.

— Es gelang zwar nicht, kleine Mengen von Glycidmonocarbonsäure neben viel Dicarbonsäure nachzuweisen; doch spricht für die Gärungsgleichung, daß *Glycidmonocarbonsäure* von den untersuchten Hefen nicht angegriffen wird u. sich im Gärgut der Glycididicarbonsäuren kein Acetaldehyd nachweisen ließ. — In den Verss. wurden die K-Salze von *trans*- u. *cis*-Äthylendioxydicarbonsäure, *Glycidsäure*, *Brenztraubensäure* u. *Oxymaleinsäure* verwendet. Die Selbstgärung der angewandten Hefen wurde gleichzeitig ermittelt u. berücksichtigt. Kontrollverss. mit durch Erhitzen abgetöteter Hefe ließen keine CO<sub>2</sub>-Entw. erkennen. Mit obergüriger Hefe der Sinner A.-G. reagierten weder *Brenztraubensäure* noch die *Glycidsäuren*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1447—49. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

**A. G. Gokhale**, *Mahuablüten als Rohmaterial für den Acetongärungsprozeß.* Die Verss. wurden mit frischen, ungetrockneten, mit sonnengetrockneten Blüten, sowie Blüten verschiedener Herkunft gemacht. Die Verss. ergaben, daß frische, ungetrocknete Blüten am meisten Aceton u. in kürzester Zeit abspalteten, trockene Blüten dagegen brauchten zur fermentativen Spaltung 90 u. mehr Tage u. ergaben nur 5% Aceton. Vf. zählt die Bedingungen auf, die ohne Einfluß auf den Gärungsvorgang sind. Steigt dagegen die Maischekonz. über 10—12%, so wird die Gärung gehemmt, in gewissen Grenzen aber ist zunehmende Acetonproduktion mit steigender Konz. zu beobachten. Stärke beeinflußt die Fermentation nur unwesentlich. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 84—87. Bangalore.) HAASE.

**Gilbert J. Fowler** und **V. Subramanyan**, *Untersuchungen über Aceton produzierende Organismen.* Vf. benutzten den *Bacillus granulobacter pectinovorum*, welcher während 7 Jahren, die er in einem Glasröhrchen eingeschlossen war, seine fermentative Wrkg. nicht im geringsten eingebüßt hatte. Das gebildete Aceton wurde als Quecksilberacetonysulfat bestimmt. — Am besten wachsen die Organismen auf Getreidemaischen, das unl. vegetabil. Eiweiß des Kornes war zu ihrer gesunden

Umwandlung notwendig. Als nachfermentative Umwandlungen sind Zunahme der Acidität u. Abnahme der Acetonmenge zu nennen. Ein Extrakt der Mahuablüten schien sich fermentativ nicht in Aceton spalten zu lassen; die verbleibende Maische ist auch nur teilweise fermentativ zu spalten. Organismen, die dem Weizmann-Bacillus ähnlich sehen, sind in der Natur häufig, sie werden meist in Ggw. von Stärke gefunden. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 71—83.) HAASE.

**Hans v. Euler und Ragnar Nilsson**, *Gärungsspaltung und Oxydation der Zymohexosen in Hefen*. I. Der gesamte durch Gärung u. Atmung bedingte Verbrauch an Glucose wird bei der untersuchten Hefe durch Zufuhr von Luft oder N nicht beeinflußt. Diese Erscheinung wird auch in Ggw. von FeSO<sub>4</sub> beobachtet. Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewirkt vermutlich infolge geringer Vergiftung eine geringe Herabsetzung des Glucoseverbrauches. Innerhalb der Versuchsdauer war die Zahl der Zellen konstant geblieben. (Chemie der Zelle u. Gewebe 12. 238—42. Stockholm, Univ.) HESSE.

**Arthur R. Ling, Dinschew R. Nanji und Frederic J. Paton**, *Studien über Glykogen*. I. Die Natur des Hefenglykogens, seine Darstellung und seine Rolle im Hefenstoffwechsel. Glykogen wurde auf folgende Weise gewonnen. 2 kg Trockenhefe werden mit 10 l kochender 2%ig. NaOH extrahiert, die von den Zellwandbestandteilen getrennte Lsg. unter vermindertem Druck auf etwa 3 l eingengt; in diesem Stadium tritt B. eines Gels von Natriumnukleat ein, das durch Zusatz von Eg. gefällt wird. Die mit NaOH neutralisierte Lsg. wird auf 500 ccm eingengt u. mit soviel A. versetzt, daß die Lsg. 55% A. enthält. Das ausgeschiedene Glykogen läßt man absitzen, wäscht mit 60%ig. A. u. löst den Nd. in h. W. Man setzt dann soviel K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu, daß dessen Konz. 60% beträgt. Nach 2-stdg. Erhitzen im trockenen Wasserbad wird verd., mit A. gefüllt u. mit NaOH alkal. gemacht. Nun fällt man das begleitende Mannan mit Fehlingscher Lsg., dekantiert von der Mannan-Cu-Verb. u. dialysiert bis zum Verschwinden aller Aschenbestandteile. — Zur Best. von Glykogen u. Mannan werden die Kohlenhydrate durch 3 stdg. Kochen mit 3%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert u. die gebildete Glucose bestimmt. (Journ. Inst. of Brewing 31. 316; Wchschr. f. Brauerei 42. 205—07.) HESSE.

**Rosa Zajdel und Casimir Funk**, *Die Synthese der Vitamine durch verschiedene Hefearten*. (Chemie der Zelle u. Gewebe 12. 228—37. — C. 1925. II. 1178.) HESSE.

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**C. Dubois und Michel Polonovski**, *Über die Wasserstoffionenkonzentration des Pankreassaftes*. An Tieren mit Pankreasfistel wird der Einfluß von Pilocarpin- u. Sekretininjektionen auf p<sub>H</sub> des Drüsensaftes studiert. (C. r. soc. de biologie 93. 632—33. Lille, Fac. de Méd.) OPPENHEIMER.

**L. B. Nice und Alma J. Neill**, *Die Adrenalinwirkung auf die Atmung*. Die Wrkg. von Adrenalin auf die Atmung ist unabhängig vom Blutdruck. (Amer. Journ. Physiol. 73. 661—64. Oklahoma, Physiol. Labor.) OPPENHEIMER.

**Yoshio Kaji und Tetsuo Maëno**, *Einfluß von Adrenalin- und Pilocarpininjektion auf den Muskeltonus bei Tabes dorsalis*. Beide steigern den Muskeltonus der hypoton. Tabiker. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 760—62. Fukuoka, Univ.) WOLFF.

**Shigeschi Ogawa**, *Über Nebennierenadrenalin und Chloroformnarkose*. Bei Narkose durch Chlf. werden der Adrenalin Gehalt der Nebennieren u. die Adrenalinsekretion zuerst gesteigert, später vermindert; bei günstigem Verlaufe tritt innerhalb 17 Stdn. wieder der n. Gehalt ein. Bei mit Adrenalininfusion in die Bauchhöhle vorbehandelten Tieren tritt keine starke Veränderung des Adrenalin Gehaltes der Nebennieren durch Narkose ein. Bei Ratten mit kauterisiertem Nebennieren

mark tritt Narkosetod schon nach relativ geringer Menge Chlf. ein. (Beitr. z. Physiologie 3. 111—34. Keijo, Med. Hochsch.) WOLFF.

**H. Behrendt und R. Hopmann**, *Über experimentelle Beeinflussung der indirekten galvanischen Muskelregbarkeit*. Die Umstimmung des Stoffwechsels nach der alkalot. Richtung führt zu gesteigerter indirekter elektr. Muskelregbarkeit, wie sich durch Belastung mit  $\text{NaHCO}_3$  sowie durch subcutane Injektion von *Thymoglandol*, *Pituglandol* u. *Insulin* ergab. Bei der Acidose durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gaben oral ist diese Erregbarkeit vermindert. *Testiglandol* u. *Epiglandol* blieben unwirksam. Die pharmakodynam. Beeinflussung des neuromuskulären App. über das vegetative Nervensystem mittels *Pilocarpin*, *Adrenalin* u. *Atropin* gelingt nur selten; die Wrkg. ist dann gering. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 564—72. Marburg, Kinderklinik.) WOLFF.

**Emmerich von Haynal**, *Elektrokardiographische Untersuchungen über Insulinwirkung auf das Herz*. (Vgl. Klin. Wchschr. 4. 403; C. 1925. I. 2388.) Insulin subcutan u. intravenös ruft bei Kaninchen u. Menschen eine reversible Formveränderung des Elektrokardiogramms hervor, nicht beeinflussbar durch vorhergehende oder nachfolgende *Atropingaben* oder *Vagusdurchschneidung*. Meist tritt eine geringe Beschleunigung, ausnahmsweise eine Verlangsamung des Rhythmus ein. Es dürfte sich um eine direkte Einw. des Insulins auf die Herzmuskelzellen handeln. (Klin. Wchschr. 4. 1729—31. Budapest, Univ.) WOLFF.

**Géza Hetényi**, *Weitere Beiträge zum Insulinproblem*. (Vgl. S. 312.) Die Primärwrkg. des Insulins ist omnizellulär, ohne Beeinflussung vom vegetativen Nervensystem. Der hypoglykäm. Komplex nach Überdosierung beruht auf einer Lebersperre, die eine Versorgung der völlig entzuckerten Gewebe unmöglich macht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 600—6. Budapest, Univ.) WOLFF.

**Josef Csapó und Géza Mihalovics**, *Die Säurebindung des Blutes bei gesunden und kranken Kindern*. Festgestellt wurde die Gesamtsäurebindung des Blutes u. Plasmas nach BOSÁNYI u. CSAPÓ (Biochem. Ztschr. 153. 185; C. 1925. I. 2571) u. das Verhältnis zwischen Plasma u. Formelementen mit dem Hämatokriten. Bei gesunden Kindern bindet 1 cem Blut 14—15 cem, 1 cem Plasma durchschnittlich 7 cem  $\frac{1}{50}$ -n. Säure. Die Säuremenge auf 1 Vol.-% roter Blutkörperchen schwankt bei gesunden Kindern zwischen 0,27—0,31 cem  $\frac{1}{50}$ -n. Säure (*Säure-Erythrocytenquotient*). Bei Erkrankungen ändern sich diese Werte. (Biochem. Ztschr. 161. 459 bis 464. Budapest, Univ.) WOLFF.

**M. Nechkovitch**, *Glucose und kolloidales Gleichgewicht der Lipoide*. Glucose gibt nur einen schwachen Schutz für Lecithinlsgg., gegen in vitro füllende Stoffe ( $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , Phosphorwolframsäure); dagegen werden rote Blutkörperchen gegen hämolysierende Substanzen geschützt, wenn sich deren Angriff gegen die Eiweißkörper der Oberfläche richtet (A., Chloralhydrat, u. HCl). Die Chlf.-Hämolysen geht auf Lipoidwrkg. zurück u. wird durch Glucose kaum verhindert. (C. r. soc. de biologie 93. 651—52. Belgrad, Instit. de physiol.) OPPENHEIMER.

**K. Landsteiner und James van der Scheer**, *Über die Antigene der roten Blutkörperchen*. II. *Ausflockungsreaktion mit alkoholischen Erythrocytenextrakten*. (Vgl. S. 315.) In Ergänzung der Beobachtung, daß der A.-Extrakt von Erythrocyten mit hämolyt. Immunsere Flockungserk. ergibt, werden eine größere Anzahl verschiedener hämolyt. Immunsere mit alkoh. Extrakten von Blut verschiedener Tierarten geprüft u. festgestellt, daß die Rkk. in hohem Grade artspezif. sind. Neben homologen Rkk. sind auch heterogene gesehen worden, so daß auch auf diese Methode die Existenz heterogener Antikörper sichergestellt ist. Die gruppenspezif. Substanzen können durch A. von menschlichem Blut ausgezogen u. durch Flockung mit gruppenspezif. Immunsere nachgewiesen werden. Entwicklung einer Hypothese

über die Struktur cellulärer Antigene. (Journ. Exp. Med. 42. 123—42. ROCKEFELLER Inst. f. med. research.) OPPENHEIMER.

**Meta L. Schroeder** und **G. N. Stewart**, *Die sogenannte „reversible“ Hämolyse mit weiteren Beobachtungen über den Mechanismus der Hämolyse*. Mit Formaldehyd fixierte, in ammoniakal. W. erhitzte Erythrocyten bekommen das Aussehen einer lackfarbenen (hämolysierten) Lsg., scheinen aber das Pigment wieder aufzunehmen, wenn verschiedene Lsgg. einwirken. Es läßt sich leicht zeigen, daß das Pigment die Zellen nie verlassen hat. Genaue Feststellungen der elektr. Leitfähigkeit des Bluts oder einer Blutsuspension, des Serums oder der Suspensionsfl. vor u. nach Hämolyse durch *Na-Oleat*, Hitze, *Saponin* oder Immuns Serum, der Hämoglobinkonz. in den genannten Testobjekten u. des spez. Gewichtes. (Amer. Journ. Physiol. 73. 505—29. Western Reserve Univ.) OPPENHEIMER.

**B. Sbarsky** und **L. Subkowa**, *Adsorption von Eiweißabbauprodukten durch die Formelemente des Blutes in vivo und in vitro*. 5. Mitt. *Einfluß des Chinins auf die Adsorption des Diphtherietoxins durch die Erythrocyten*. (IV. vgl. SBARSKY u. MUCHAMEDOW, Biochem. Ztschr. 155. 495; C. 1925. I. 2084.) Chinin hemmt die Wrkg. des Diphtherietoxins. Bei gleichzeitiger subcutaner Einführung von Chinin u. einer letalen Toxindosis überlebt das Tier. Demnach wird die von den Blutkörperchen stärker als das Toxin adsorbierte Substanz schon dadurch zu einem Antitoxin. Zwischen der Menge der im Toxin enthaltenen Eiweißabbauprodukt. u. seinen tox. Eigenschaften besteht ein quantitativer Zusammenhang. (Biochem. Ztschr. 161. 406—15. Moskau, Komm. f. Volksges.) WOLFF.

**Lillian E. Baker** und **Alexis Carrel**, *Die Lipide als wachstumshemmender Faktor im Serum*. Als Ursache der Wachstumshemmung, die bei Serumzusatz zu Fibroblastenkulturen in vitro von CARREL u. EBELING bemerkt wurde, können die Lipide angesprochen werden. Nachweis durch das Verh. lipoidfreien Serums einerseits u. durch die extrahierten Lipide andererseits. (Journ. Exp. Med. 42. 143—54. Labor. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research.) OPPENHEIMER.

**Stella Litarczek**, *Über den Einfluß einiger auf den Parasympathicus wirkender Mittel auf die Bildung der Antikörper (Agglutinine)*. *Pilocarpin* u. *Eserin* steigern die B. der Antikörper; geprüft an den Typhusagglutininen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 656—65. Bukarest, III. Med. Klin.) WOLFF.

**Bernard E. Read**, *Chemische Zusammensetzung des Kamelharns*. (Vgl. S. 1548.) Das Kamel secerniert keinen  $\text{NH}_3$ , nur Spuren von Harnstoff, dagegen reichlich Hippursäure (135,1% des Gesamtharn-N). Purinkörper u. Chloride verhalten sich wie bei anderen Tieren. (Journ. Biol. Chem. 64. 615—17. Peking, Dep. of Pharmac. Peking, Union Med. Coll.) OPPENHEIMER.

**Georges Fontès** und **Alexandre Yovanovitch**, *Einfluß des Hungers und der Saccharosezufuhr auf die Urämie*. Beim Hunde nimmt im Verlauf der Inanition der Harnstoff zu; Saccharoseeinnahme senkt den Harnstoffgehalt rasch zu Norm. (C. r. soc. de biologie 93. 690—91. Straßburg, Inst. de chim. biol.) OPPENHEIMER.

**Shozo Tsuchiya**, *Studien über die Entleerung von Phosphorsäure mit dem Harn bei Psychosen*.  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Ausscheidung von Gesunden: 2,5—3,5 g pro 24 Stdn. ( $\frac{2}{3}$  davon als K-, Rest als Na- u. Ca-Salz). Änderung dieser Werte bei verschiedenen Geisteskrankheiten, aber nicht bei allen u. zwar erhöht meist bei Erregungszuständen. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 90. 235—247. 1924. Tokio, Gerichtl. med. Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 772. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

**Shozo Tsuchiya**, *Untersuchungen über die Entleerung von Phosphorsäure durch den Harn bei Kaninchen, die mit Antihirnimmunserum behandelt wurden*. Durch Injektion einer 10% Emulsion von Kaninchenhirn wird vom Meerschweinchen ein Antihiruserum erzeugt. Die P-Ausscheidung nach Injektion des Antihiruserums wird im Vergleich mit Milz u. n. Serum am Kaninchen festgestellt u. fast ständig

höhere Werte als an den Kontrolltieren notiert. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 90. 248—54. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 773. Ref. SCHMITZ.) OPP.

**Th. Rogalski**, *Wirkung der Kohlensäure auf die Entwicklung des Hühnerreis*. Aufenthalt in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre hemmt oder hebt die Entwicklung auf. (C. r. soc. de biologie 93. 706—08. Straßburg, Inst. d'embryol.) OPPENHEIMER.

**P. Carnot und E. Terris**, *Die Gewichtszunahme, hervorgerufen durch Körperflüssigkeiten und Organextrakte, von in Mast befindlichen Tieren*. Eiweißfreie Organextraktfl. von Mastschweinen rufen bei unveränderter Diät bei Kaninchen beträchtliche Gewichtszunahmen hervor. Therapeut. erfolgreiche Ausnutzung dieser Erscheinung bei Kachektischen. (C. r. soc. de biologie 93. 606—06.) OPPENHEIMER.

**Louis H. Jorstad**, *Die Beziehung von Vitaminen zur Reaktion, die Steinkohlenteer in tierischen Geweben veranlaßt*. Unterss. über die Gewebsveränderungen u. Störungen in der Entw. des gesamten Tieres (Ratten) nach subcutaner Teerapplikation. Vitamin A (große Mengen) vermag Zellen u. Tiere mehr oder weniger vor dem Teereinfluß zu schützen. Vitamin B regt das sekundäre Zellwachstum an. (Journ. Exp. Med. 42. 221—29. St. Louis, Barmard Free Skin a. Cancer Hosp.) OPP.

**H. Simonnet und L. Randoïn**, *Zur Frage der Vitamine. III. Der wasserlösliche Faktor B*. Der Faktor B ist für den geordneten Ablauf der Stoffwechslvorgänge notwendig. Es besteht eine besondere Beziehung zu den Kohlehydraten. (Bull. Soc. Chem. Biol. 7. 678—747.) HÜCKEL.

**S. Vagliano**, *Die Beständigkeit der antiskorbutischen Fähigkeiten des Orangensirups*. Der Sirup, also der Zuckerzusatz, konserviert fast vollkommen die antiskorbut. Eigenschaften des Orangensaftes sowohl nach Erhitzung, wie bei längerer Aufbewahrung. (C. r. soc. de biologie 93. 602—04. Athen, Labor. Clin. méd.) OPP.

**H. v. Euler und Elsa Erikson**, *Zur Kenntnis der Wachstumsfaktoren. V*. (IV. vgl. S. 1539.) Ein reines Handelspräparat von Glycerin zeigte sowohl im belichteten wie im unbelichteten Zustande einen fördernden Einfluß auf das Wachstum von Ratten, welche mit einem Futter aus 20 Teilen Casein, 52 Teilen Reisstärke, 15 Teilen gehärtetem Steinnußöl, 5 Teilen Salzgemisch Me Collum, 5 Teilen Marmit + Zitronensaft ernährt wurden. Die Wrkg. war ungefähr so groß wie bei Winterbutter. Offenbar handelt es sich um einen aus dem Fett stammenden Wachstumsfaktor, welcher bei der Darst. des Glycerins nur unvollständig zerstört worden war. Steinnußöl, das in einer Schichtdicke von 2 mm in einem Abstand von 25 cm 40 Min. lang mit der Quarzlampe bestrahlt worden war, verlor einen Teil seiner wachstumsfördernden Wrkg. beim 6-wöchentlichen Stehen in einer dunklen Flasche. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 241—46. Stockholm, Hochsch.) GUGGENHEIM.

**J. P. Hettwer und B. A. Kriz**, *Resorption von unverdaulichem Eiweiß im Magendarmkanal, nachgewiesen durch unmittelbare Anaphylaxiereaktion*. Durch vorangegangene Pferdeseruminjektion sensibilisierte Meerschweinchen reagieren anaphylakt., wenn eine genügend große Menge Pferdeserum in den Darm direkt, oder eine kleine Menge in eine abgebundene Darmschlinge eingespritzt wird. Zur Resorption unverdaulichem Eiweißes ist also nur ein etwas stärkerer intrainestinaler Druck erforderlich. (Amer. Journ. Physiol. 73. 539—46. Milwaukee, Marquette, Univ.) OPPENHEIMER.

**A. Grigaut und J. Dejace**, *Der Kreislauf der Fettsubstanzen im Organismus*. Nach Nervdurchschneidung nehmen die Gesamtfette, Cholesterin u. Lecithin im Muskel ab, bei Reizung der peripheren Stumpfes prompt wieder zu. (C. r. soc. de biologie 93. 586—89. Paris, Lab. de chim. du Prof. CHAUFFARD.) OPPENHEIMER.

**Montrose T. Burrows und Charles G. Johnston**, *Eine experimentelle Untersuchung über die Beziehung des Ovariums zum Fettstoffwechsel*. Mazolaöl wird bei subcutaner Injektion nicht resorbiert u. verursacht die Entwicklung eines Tumors. Die Veränderungen, die der Tumor in seiner Entwicklung erfährt, wenn mit dem

Öl ein Ovar-Extrakt eingespritzt, lassen den Schluß zu, daß der Eierstock einen zum Zellwachstum anreizenden Stoff u. einen ebensolchen (bezw. den gleichen), der die Verdauung von heterogenem Öl einleitet, besitzt. (Meerschweinchen- u. Rattenvers.) (Journ. Exp. Med. 42. 215—20. St. Louis, Banard Free Skin a. Cancer hosp.)

OPPENHEIMER.

**K. Hajós und L. Kürti**, *Beiträge zur Pathogenese des Asthma bronchiale*. III. Mitt. *Untersuchungen über den Harnsäurestoffwechsel*. Asthmakranke scheiden die zugeführte Harnsäure stark verzögert aus, noch verstärkt (u. U. bis zur vollständigen Retention) nach *Pilocarpin*. *Adrenalin* verkürzt die Zeit der Harnsäureausscheidung. Die Retention ist nicht Ursache, sondern Folge der veränderten Reaktionsfähigkeit des asthmatis. Organismus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 625—32. Budapest, Univ.)

WOLFF.

**J. Abelin**, *Über den Kohlenhydrat-Phosphat-Stoffwechsel*. Bei Zugabe von Phosphat ist (in Gaswechselverss. an Ratten) die Erhöhung des respirat. Quotienten nach Kohlenhydratzufuhr geringer als ohne Phosphat. Wie bei *Glucose* fallen auch die Verss. mit *Rohrzucker*, *Maltose*, *Lävulose* u. *Reis* aus. Nach Verfütterung von Kohlenhydrat-Phosphat ist auch die B. von Glykogen in der Leber vermindert gegenüber der Verfütterung von Kohlehydraten allein, so nach Gemisch von Phosphat mit Rohrzucker, *Glucose*, *Lävulose*, *Dioxyaceton* u. *Reis*. (Klin. Wchschr. 4. 1732. Bern, Physiol. Inst.)

WOLFF.

**J. Abelin und E. Goldener**, *Über die Hyperglykämie nach Lävulose und nach Kohlenhydratphosphat*. Die Hyperglykämie ist bei Phosphatzusatz in vielen Fällen höher u. tritt auch rascher ein als ohne Phosphatgaben. (Klin. Wchschr. 4. 1733. Bern, Physiol. Inst.)

WOLFF.

**C. F. Wells und B. A. Dunbar**, *Eine Studie über die wichtigsten Pflanzennährstoffe, die aus dem Dung von Milchkühen wiedergewinnbar sind*. Es ist eine vorläufige Mitteilung der Tatsache, daß mehr Kali u. Stickstoff in den Fäces u. dem Urin gefunden werden als Phosphor von den aufgenommenen Pflanzen. Natürlich sind die absoluten Mengen von der Größe u. Art des Tieres u. dessen Abscheidungen abhängig. Während die Wiedergewinnung von P parallel mit der Milchproduktion ging, geschah es für Kali u. Stickstoff hier im umgekehrten Verhältnis. (Journ. Agricult. Research 30. 985—88.)

HAASE.

**V. Bauer**, *Die Froschhaut als Organ der Wasserresorption*. I. Die „irreciproke Permeabilität“ der Hautmembran. Die „Seitigkeit“ (Irreciprozität) der Froschhaut gegenüber W. u. Salzlsgg. beruht auf Schädigungen, die die Haut erfährt, sobald von der physiol. Anordnung (Leitungswasser außen, physiol. Salzlsg. innen) abgewichen wird. Diese Anschauung wurde mit dest. W. u. Zuckerlsgg. nachgeprüft. Die physiol. Seitigkeit der Froschhaut ist als eine komplizierte Leistung anzusehen, ähnlich der Drüsentätigkeit. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 301—32. Bonn, Physiol. Inst.)

WOLFF.

**St. Weiß und Z. Benkovics**, *Die Wirkung des Calciumions auf die Erregbarkeit des vegetativen Nervensystems*.  $\text{CaCl}_2$  intravenös setzt während der Dauer der Ca-Wrkg. die Adrenalinempfindlichkeit des vegetativen Nervensystems herab; Ursache ist das Ca-Ion oder die von ihm verursachte Verschiebung des Blut-pH. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 784—88. Budapest, Univ.)

WOLFF.

**F. Knoop und Jose Garcia Blanco**, *Über die Acetylierung von Aminosäuren im Tierkörper*. Nach Verfütterung von Phenylketobuttersäure wird die gleiche d-Acetylphenylaminobuttersäure ausgeschieden, welche nach Eingabe von synthet. d,l-Phenylaminobuttersäure im Harn auftritt. Dies deutet darauf hin, daß sich in beiden Fällen als Zwischenprod. Ketosäure bildet, welche dann unter Anlagerung von  $\text{NH}_2$  acetyliert wird. Wäre zunächst die intakte rac. Aminosäure als solche in ihren beiden Stereoisomeren gleichmäßig acetyliert worden, so wäre die Aus-

scheidung eines einheitlichen d-Prod. nur möglich gewesen, wenn die l-Form leicht quantitativ verbrennlich gewesen wäre. Sowohl bei der freien *Phenylaminobuttersäure*, wie auch bei deren Acetylderiv. erscheint jedoch die l-Modifikation im Harn, was also im Gegenteil auf eine leichtere Verbrennlichkeit der d-Form hindeutet. Der Grad der opt. Reinheit hängt von der verfütterten Menge ab. Bei größeren Gaben bleibt stets auch ein Teil der d-Form unverbrannt. Neben dem Acetylprod. fand sich im Harn stets Oxy- u. Ketosäure. Bei der Verfütterung von d,l-Acetylphenylalanin zeigte sich die l-Form, welche dem natürlichen l-Phenylalanin entspricht, ebenfalls schwerer verbrennlich als die d-Form. Nach der Verfütterung von 9 g in 60 Stdn. erschien im Harn die reine l-Form. Wahrscheinlich sind die Iminosäuren die ersten Zwischenprodd. beim Abbau der Aminosäuren. Wenn diese im Organismus auf die Vorstufe der Essigsäure, die Brenztraubensäure, stoßen, so bilden sie aus dieser Essigsäure, indem sie sich gleichzeitig zur Aminosäure reduzieren u. mit der entstehenden Essigsäure acetylieren. Bei der in der Natur nicht vorkommenden Phenylaminoessig- u. Buttersäure tritt dieser Rk.-Verlauf in den Vordergrund, weil die ersten unphysiolog. Oxydationsprodd. weniger rasch abgebaut werden. So kann auch die Acetylierung des Bromphenylcysteins zu erklären sein, das, mit seinem S-Atom an den körperfremden Brombenzolkern gebunden, nicht in der üblichen Weise oxydativ angegriffen u. weiter verarbeitet werden kann. — *d,l-Phenylacetylaminobuttersäure*. Zur Acetylierung kocht man mit einer zur Lsg. nicht genügenden Menge Eg. u. versetzt mit 1,1 Mol.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Nach Konz. u. Zugabe von Toluol krystallisiert das Acetylprod. quantitativ aus. F. 149°. *l-Phenylacetylaminobuttersäure*, F. 178°. *d,l-Acetylphenylalanin*, Nadeln vom F. 151°. *l-Acetylphenylalanin*, F. 170°,  $[\alpha]_D$  in A. =  $-51,8^\circ$ . Die Isolierung der Acetylprodd. aus dem Harn erfolgt wie früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 252; C. 1911. I. 1524). (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 267—75. Freiburg i. Br.) GUGGENHEIM.

**M. Kochmann**, *Über die Wirkung der Kationen der Ringerlösung auf die glatte Muskulatur des Meerschweinchenuterus*. Nach Verss. von Friedrich Holup. Eine vollständig durch NaCl ersetzte Ringerlsg. wirkt tonussteigernd, bei Ersatz durch KCl oder  $\text{CaCl}_2$  dagegen tonussenkend. NaCl-Vermehrung wirkt tonussteigernd bei KCl-Verminderung oder -Freiheit, senkend bei gleichartiger Entfernung von  $\text{CaCl}_2$ . KCl-Vermehrung steigert bei NaCl-Entfernung, senkt bei  $\text{CaCl}_2$ -Entfernung.  $\text{CaCl}_2$ -Vermehrung steigert den Tonus bei KCl-Verminderung u. -Freiheit, senkt bei gleichartiger NaCl-Entfernung. Zur n. Ringerlsg. zugesetzt wirkt NaCl tonussenkend, KCl u.  $\text{CaCl}_2$  tonussteigernd. Ringerlsg. mit halbem K-Gehalt steigert etwas, mit  $\frac{1}{10}$   $\text{CaCl}_2$ -Gehalt senkt, K-freie steigert stark, Ca-freie senkt stark den Tonus. Sonst ist bei der Kationenwrkg. auch das Na zu berücksichtigen, nicht nur K u. Ca. (Biochem. Ztschr. 161. 390—400. Halle, Univ.) WOLFF.

**B. Ferroux** und **A. Lacassagne**, *Der Mangel an elektiver Aufnahmefähigkeit des Krebsgewebes für in den Organismus injizierte Radiumemanation*. Best. des Emanationsgehaltes der Organe von tumorbehafteten Ratten nach Injektion von 10—20 millieuries. Der Gehalt fällt in folgender Reihe: Leber u. Niere, Darm u. Lunge, Thymus u. Milz, Tumor, Myocard u. Nebenniere, Hirn. (C. r. soc. de biologie 93. 604—05. Paris, Lab. Pasteur de l'Inst. du rad.) OPPENHEIMER.

**B. Ferroux** und **S. Mutermilch**, *Wirkung der Bestrahlung mit Radiumemanation auf die toxische Fraktion des Tetanustoxins*. Quantitative Unterss. über den Einfluß von  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen u. von  $\gamma$ -Strahlen allein auf die Toxinkonz. von Tetanustoxin bei verschiedener Dauer der Bestrahlung. (C. r. soc. de biologie 93. 608—10. Paris, Inst. Pasteur.) OPPENHEIMER.

**S. Mutermilch** und **B. Ferroux**, *Wirkung der Emanation auf die Antigenfraktion des Tetanustoxins*. (Vgl. vorst. Ref.) Während die tox. Anteile des Te-

fanustoxins bei bestimmter Emanationsmenge zerstört werden, bleibt der Antigencharakter erhalten. (C. r. soc. de biologie 93. 611—12.) OPPENHEIMER.

**C. Popescu-Inotesti**, *Die Wirkung des Calciumions auf das vegetative Nervensystem des Menschen*. Angaben über Wrkg. kleiner u. großer Ca-Dosen bei intravenöser Injektion. (C. r. soc. de biologie 93. 752—54. Bukarest. III. clin. méd.) OPPENHEIMER.

**B. W. Seuffert und Oskar Ullrich**, *Urethan und Pankreasdiabetes*. Der nach Verabfolgung von Urethan an phlorhiciindiatet. Hunde im Harn erscheinende Extrazucker ist keine Neoglucose, sondern wird durch eine spezif. Ausschwemmungswrkg. aus den Beständen des Tieres genommen. (Beitr. z. Physiologie 3. 1—10. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) WOLFF.

**Uniroku Fujita**, *Über die Guanidinwirkung auf den Muskeltonus*. Die ton. Kontraktur u. die fibrillären bis fasciculären Zuckungen sind verschieden, namentlich weil die Guanidinkontraktur durch *Atropin*, *Novocain* u. *Curare* leicht ausgeschaltet wird, die Zuckungen aber nur schwer. Angriffsstelle des Guanidins ist die Eintrittsstelle des Nerven; diese Kontraktur begleitet kein diskontinuierlicher Aktionsstrom. Bis zur vollständigen Degeneration des Nerven ist das Guanidin noch auf den Muskel wirksam. *Novocain*- u. Guanidinwrkg. sind antagonist. *Atropin*, *Hyoscyamin* u. *Curare* schalten die Guanidinkontraktur sehr rasch, die fibrillären Zuckungen aber kaum aus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 763—67. Fukuoka, Univ.) WOLFF.

**Rudolf Ehrenberg**, *Untersuchungen zum Verteilungsproblem*. I. Mitt. *Organische Bleiverbindungen*. (Kurze Mitteilung.) *Triäthylbleichlorid* u. *Triphenylbleichlorid* wurden Kaninchen unter die Rückenhaut gespritzt. Die Verteilung war (bei den nach 3 Tagen getöteten Tieren) verschieden; die Äthylverb. war im Blute stark nachzuweisen, die Phenylverb. gar nicht, aber im Zentralnervensystem doppelt so stark angereichert als die erstgenannte. (Biochem. Ztschr. 161. 337—38. Göttingen, Physiol. Inst.) WOLFF.

**P. Meyer**, *Die positive dromotrope Wirkung des Atropins auf die atrioventrikuläre Leitfähigkeit in der Erregungsphase*. Unterss. an patholog. Fällen u. an Hunden mit der electrocardiograph. Methode. (C. r. soc. de biologie 93. 668—72. Straßburg, Med. Klin. B.) OPPENHEIMER.

**S. Hozawa**, *Untersuchungen über die Wirkungen von Narkotica auf den elektrischen Leitungswiderstand und die Polarisation der Froschhaut*. Chlf., Ä. A., Urethan in narkot. Konz. rufen reversible Permeabilitätsänderungen hervor. Tox. Dosen lassen die Permeabilität irreversibel ansteigen. (Journ. of biophysics 1. XLIX—LIII. 1924. Tokio, Gen. meet. physiol. soc.; Ber. ges. Physiol. 31. 742. Ref. SCHILF.) OPPENHEIMER.

**D. Lawrow**, *Zur Frage nach der Beeinflussung der Wirkung von Medikamenten durch Lecithine*. VI. (V. vgl. Biochem. Ztschr. 150. 177; C. 1924. II. 1825.) Die vorhergehende wiederholte subcutane Einverleibung der Lecithine schwächt die allgemeine tox. Wrkg. des *Morphins* bei Kaninchen u. Hunden ab, wenn die Morphinmengen nicht zu groß sind. Vorhergehende intraperitoneale Zufuhr der Lecithine wirkt ebenso, selbst einige Stdn. vor Gaben von 0,2 g/kg *Morphin*, ebenso nachfolgende Lecithininjektion, wenn die Morphindosis nicht zu groß war, ebenso bei vorhergehender Injektion der Lecithine in die Vena jugularis. Dieser Einfluß der Lecithine hängt vermutlich vor allem von ihrer lipoiden Natur ab. (Biochem. Ztschr. 161. 257—74. Odessa, Med. Inst.) WOLFF.

**Maurice C. Hall und Eloise B. Cram**, *Hexachloräthan als Wurmmittel, und die Beziehung seiner Löslichkeit zu seiner wurmvernichtenden Fähigkeit*. Es wurden Verss. an Hunden gemacht, welche Kohlenstofftrichlorid (*Hexachloräthan*, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) in groben Krystallen, als feines Pulver zusammen mit *Ricinusöl*, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in *Ricinusöl*

oder Chenopodiumöl oder Kohlenstofftetrachlorid gel. enthielten. Alle Verss. ergaben, daß  $C_2Cl_6$  kein gutes Wurmm. ist. Wenn man die Löslichkeiten von  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_2H_4Cl_2$  u.  $C_2Cl_6$  in W. betrachtet, so sieht man, daß ihre Wirksamkeit als Wurmm. mit abnehmender Löslichkeit abnimmt. Als Wurmm. kämen nach Ansicht der Vf. nur Mittel in Frage, die löslicher sind als 1 : 1250 u. die hohen Cl-Gehalt aufweisen. Als solcher Stoff käme *Tetrachloräthylen* in Betracht. (Journ. Agricult. Research. 30. 949—53.) HAASE.

L. Popoff, *Die Wirkung des basischen acetyloxyaminophenylarsinsäuren Wismuts bei Syphilis*. Gute klin. Erfolge mit dem genannten Bi-Salz. (C. r. soc. de biologie 93. 577—78.) OPPENHEIMER.

S. Nicolau, A. Doskocil und I. A. Galloway, *Die Wirkung des basischen acetyloxyaminophenylarsinsäuren Wismuts bei der experimentellen Nagana und Hühnerspirillose*. (Vgl. vorst. Ref.) Nachweis der trypanociden u. spirilliciden Wrkg. in vivo. (C. r. soc. de biologie 93. 580—82. Inst. PASTEUR.) OPPENHEIMER.

A. Kotzareff, *Bemerkung zu den Mitteilungen von A. Lacassaque und J. Lattès über die elektive Haftfähigkeit und Giftigkeit des Poloniums*. (Vgl. S. 1541.) Die biolog. Wrkg. von Po ist verschieden von der der RaEm (Nt). Die Unterschiede sind auf fundamentale physikal. Verschiedenheiten zurückzuführen, die sich in der Giftigkeit u. dem therapeut. Wert ausdrücken. Es ist daher unzulässig, den Gebrauch von RaEm zu verwerfen, weil Po giftiger ist. (C. r. soc. de biologie 93. 471—72. Paris.) OPPENHEIMER.

E. Kanewskaja, *Über die funktionellen Eigenschaften des Gefäßsystems und des Herzens bei chronischen Adrenalinvergiftungen*. (Experimentelle Untersuchung.) Am Kaninchen ist bei chron. Adrenalinvergiftungen die Reaktionsfähigkeit der Gefäße für diese Verb. herabgesetzt oder fehlt ganz. Weiter tritt eine Herzhypertrophie auf, verbunden mit rascher Ermüdbarkeit des Herzens. Die anregende Wrkg. des Adrenalins auf ein derartiges isoliertes Herz ist herabgesetzt. Die Ödeme an den isolierten Ohren der Kaninchen bei chron. Adrenalinvergiftungen können durch funktionelle Veränderungen der Gefäßwand erklärt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 46. 666—79. Petrograd, Mil.-med. Akad.) WOLFF.

M. Kohn-Abrest, *Über die Fortschritte in der toxikologischen Chemie*. Zusammenfassender Vortrag. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 773—812.) LINDENB.

## G. Analyse. Laboratorium.

Juan Mira, *Die Mißstände der industriellen Analysen*. (Quimica e Industria 2. 174—76.) HANTKE.

Maurice Nicloux, *Die Messung kleiner Volumina in der Mikroanalyse*. Der Gebrauch der Cornec-Cottet-Pipette. Ein mit zwei ampullären Erweiterungen versehenes capilläres Rohr. Ermöglicht Volumenmessung zwischen 0,05 u. 0,1 ccm. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 750—752. Straßburg, Institut f. biol. Chemie.) HÜCKEL.

B. Fricke, *Über eine allgemeine Methode zur exakten Untersuchung von Diffusionsvorgängen in Gallerten*. Zur Unters. von komplizierten Diffusionsvorgängen in Gallerten, gibt Vf. einen mikrotomartigen App. an, welcher es gestattet, einen Diffusionsbereich in beliebig kleine Schichten zu zerlegen, welche dann getrennt analysiert werden können. Nach dieser Methode wird das Herausdiffundieren von NaCl aus Gallerte (Verss. von O. Suwelack), der umgekehrte Vorgang u. die Verhältnisse an den fortschreitenden Enden zweier Liesegangscher „Ring“-Systeme ( $AgNO_3$  in mit  $K_2Cr_2O_7$  beschickte Gelatine) untersucht. Die Resultate werden tabellar. u. graph. gebracht. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 430—35. Münster i. W.) UL.

E. Zintl, *Neue potentiometrische Titrationsmethoden*. Nach Verss. von A. Rauch. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 428—30. — C. 1925. II. 2012. 2013.) ULMANN.

**H. Guinot**, *Methode und Laboratoriumsapparat zur Entwässerung des Alkohols*. Das techn. Verf. der Entwässerung des A. durch Dest. mit Bzl., wobei das W. im tief sd. ternären Gemisch (18,5% A., 7,4% W., 74,1% Bzl.) entweicht, kann auch im Laboratorium Verwendung finden. Das abdestillierte ternäre Gemisch wird mit einer konz.  $K_2CO_3$ -Lsg. behandelt, die daraus die Hauptmenge des W. auszieht; das hervorschwimmende A.-Bzl.-Gemisch wird in die Rektifikationskolonne zurückgeführt. Die Konzentrierung der nunmehr verd. Pottaschelsg. wird durch bloßes Kochen erreicht. Vf. beschreibt einen App. für kontinuierlichen Betrieb, der in 1 Stde. 1 Liter 95%ig. A. vollständig entwässert. Auf 1 Liter A. werden 340 ccm Pottaschelsg. verwendet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1008—13. Versuchslab. der Destillerie des Deux-Sèvres.)

BIKERMAN.

**H. Sieglerschmidt**, *Apparat aus Quarzglas zur Bestimmung von Wärmeausdehnungszahlen bei hohen Temperaturen*. Beschreibung einer Vorr. zum Messen der Ausdehnungszahl von festen Körpern, bei der diese statt in einem Flüssigkeitsbad in einem elektr. geheizten Luftbad erwärmt werden (vgl. Mitt. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde 40. 215; C. 1923. IV. 1). Die zu untersuchende Probe ist zylindr. mit planparallel geschliffenen Stirnflächen u. befindet sich zwei Quarzplatten, deren obere eine zylindr. Quarzglocke trägt, während die untere auf einem in der Glocke verschiebbaren Quarzstempel ruht. Bei der Erwärmung wird die Glocke nach oben, der Stempel nach unten bewegt, u. die Größe der Verschiebung beider gegeneinander wird durch Spiegelapp. gemessen. Die Erwärmung erfolgt durch einen elektr. Ofen, der sich über dem oberen Teil der Vorr. vertikal verschieben läßt, während die Spiegelablesungen am unteren, nicht erwärmten Teil stattfinden. Man kann deshalb bis in die Nähe der Umwandlungstemp. des Quarzes in Kristobalit ( $\sim 950^\circ$ ) erhitzen, ohne die Schneiden u. Spiegelmeßapp. der Feinmeßapp. zu gefährden. Die an einer Messingprobe erhaltenen Versuchsergebnisse werden mitgeteilt. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 45. 374—78.)

BÖTTGER.

**W. A. Roth**, *Der Kruppsche V2A-Stahl als Platinersatzstoff in chemischen Laboratorium*. Vf. erörtert die Brauchbarkeit des V2A-Stahles zu Calorimeterbomben (vgl. ROTH, MACHELEIDT u. WILMS, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 537; C. 1922. II. 4; ROTH, GINSBERG u. LASSÉ, Ztschr. f. Elektrochem. 30. 417; C. 1924. II. 2189) u. macht auf das Mikrocalorimeter von v. WARTENBERG u. HUSEN (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 184; C. 1925. I. 1768) aufmerksam. Beim Messen des Leitvermögens wird der Widerstandsdraht aus Pt/Ir vorteilhaft durch V2A-Stahldraht (Westfäl. Drahtindustrie A.-G., Hamm) ersetzt, da er durch die Laboratoriumsluft ebenfalls nicht angegriffen wird. Bei Tondreiecken mit Drähten aus V2A-Stahl wird das Sprengen der Tonröhrchen durch das rostende Eisen vermieden. (Kruppsche Monatshefte 6. 157—61. Braunschweig.)

JUNG.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**R. Coquoin**, *Bestimmung des Golds in organischer Materie*. Nach vollständiger trockener Veraschung Zusatz von genügend HCl, um die Nitrate, so vollkommen als es möglich ist, in Chloride überzuführen, überschüssiges HCl verjagen, nochmaliges Glühen. Bei nicht zu großen Fe-Mengen zeigt die erkaltete M. einen charakterist. violetten Farbton schon bei kleinen Spuren von Gold. Der Tiegelinhalt in W. aufgenommen, filtriert durch einen Tiegel, Waschen des Niederschlags, auflösen in Cl- oder Br-Wasser, Verdampfen des W., vorsichtig in einem kleinen Porzellantiegel glühen. Bei Ggw. von Au bleibt ein deutlicher violetter Farbton, der bis  $\frac{1}{1000}$  mg sichtbar bleibt, wenn von einer Fläche von 0,5 qcm abgedampft wurde. Oder nach dem ersten Glühen wird 2—3 Tropfen HCl zugesetzt, nach Lsg. überführen in einen Trockenschrank (100—105° im Maximum) bis zur vollkommenen Trockenheit. Es kommt 1 Tropfen dest. W. u. ein kleiner Tropfen Essigsäure hinzu

u. zuletzt 1 Tropfen Antipyrin-Lsg. (10%). Nach 2—3 Min. mkr. Feststellung der Goldchloridantipyrinkristalle. Auf diese Weise sind 0,01 mg bestimmbar. Nach Injektion eines Au-Na-Doppelsalzes (Hyposulfit) ist bereits 10 Min. später Au im Urin nachweisbar. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Au kann dann über mehr als 48 Stdn. verfolgt werden. (C. r. soc. de biologie 93. 584—86. Paris, Labor. therap. Fac. de méd.)

OPPENHEIMER.

**U. N. Brahmachari, Judhistir Das und Parimal Bikash Sen**, *Chemotherapie und Antimonverbindungen bei Kala Azar*. VII. Teil. *Nachweis kleiner Antimonmengen in Gegenwart organischen Materials*. (VI. vgl. S. 2067.) Zur Best. von Sb im Harn wird dieser eingengt (50 ccm), 10 ccm HCl zugefügt u. Cu-Plättchen in die Lsg. gebracht. Kochen bis alles Sb als schwarzer Nd. auf Cu. Plättchen werden mit dest. W. gewaschen u. mit K-Persulfat behandelt. Wenn Sb in Lsg., dann mit kleinem Überschuß von Alkali gekocht, Filtration; Durchleiten von SO<sub>2</sub> 3—5 Min. Kochen mit HCl. Diese u. SO<sub>2</sub> vertreiben, Kochen mit KOH (Fällung von Fe). Filtration. Ansäuern des Filtrats mit HCl, auffüllen auf 100 ccm, Zusatz von 5 ccm 10%ig. Gummilsg., H<sub>2</sub>S-Durchleitung u. colorimetr. Vergleich mit Sb-Lsg. bekannten Gehalts. Fäces nach Kochen u. erschöpfender Extraktion in gleicher Weise behandelt. (Indian journ. of med. research 11. 417—19. 1923; Ber. ges. Physiol. 31. 635. Ref. SCHNITZER.)

OPPENHEIMER.

**U. N. Brahmachari, Saroda Charan Chaudhury, Judhistir Das und Parimal Bikas Sen**, *Chemotherapie mit Antimonverbindungen bei Kala Azar*. VIII. Teil. *Quantitative Untersuchungen über die Ausscheidung des Antimons (Brechweinstein und Harnstoffstibamin)*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Best. der Ausscheidung von Sb nach intravenöser Injektion von Brechweinstein u. der Harnstoffverb. der p-Aminophenylstibinsäure (Stibamin) am Menschen. Im Harn befinden sich nach 46 bzw. 40 Tagen noch nachweisbare Sb-Mengen. (Indian journ. of med. research 11. 829 bis 838. 1924. Calcutta, Med. coll. hosp.; Ber. ges. Physiol. 31. 635—66. Ref. BEHRENS.)

OPPENHEIMER.

**K. Bürker**, *Einige Hilfsapparate zur Blutuntersuchung*. Beschrieben werden ein App. zur Herst. von Blutaussstrichen nach der Deckglasmethode, Doppeltrögen aus Glas zur simultanen Färbung von Deckglasaussstrichen, ein Blutpipettenhalter mit Lupe, die Zählkammer in der neuesten Form, ein Prüfungsglas mit Füllpipetten, endlich ein App. zur Plasmagewinnung für die Refraktometrie. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 387—94. Gießen, Physiol. Inst.)

WOLFF.

**C. Anguste und S. Anguste**, *Die nephelometrische Mikrobestimmung des Harnstoffs. Ihre biologische und klinische Anwendung. Ein Schnellverfahren zur Schätzung des Harnstoffgehalts im Blut*. 0,1 ccm Serum oder Lumbal-Fl. mit 0,1 W. verd., Zusatz von 0,3 Eg. u. 0,1 essigsaurer Xanthidrol-Lsg. (1:30). Nach einer Stde. nochmals 1,2 ccm Xanthidrol u. ebensoviel Eg. Schütteln. Benutzung eines Colorimeters nach BAUDOIN u. BERNARD. Vergleich mit Lsg. bekannten Gehalts. Es wird in Konz. von 1:1000 bis 1:10000 ein für prakt. Notwendigkeiten ausreichendes Resultat erhalten. II. Noch einfacher gestaltet sich das Verf., da statt Serum Gesamtblut genommen werden kann, auf folgende Weise. 10 cmm Blut (Fingerbeere) in 1 ccm 50% Essigsäure aufgenommen. Mischen u. mit der gleichen Pipette (Hämatimeterpipette) überführen in ein kleines Probierröhrchen. 4 Tropfen Xanthidrol gelöst in Methylalkohol 1:20 zusetzen, gut schütteln. Genau 3 Min. warten, dann Feststellung des Aussehens u. Auslegung des Ergebnisses ohne Rücksicht auf Veränderung nach der 3. Min. Ist die Lsg. klar, so ist die Azotämie u. u. ungefähr 0,2%<sub>00</sub>. Bei ganz schwacher Trübung ist eine Azotämie von annähernd 0,5%<sub>00</sub> anzunehmen. Bei ausgesprochener Trübung ist sicher eine patholog. Azotämie vorliegend. (C. r. soc. de biologie 93. 639—40. 641—42. Lille.)

OPPENHEIMER.

**Alexandre Yovanovitch**, *Quantitative Mikrobestimmung des Ammoniaks. Anwendung der quantitativen Ammoniakbestimmung im Urin.* Die vom Vf. angegebene Methode (C. r. soc. de biologie 92. 520; C. 1925, I. 2586) wird in zahlreichen Verss. einfach u. prakt. befunden. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 665—672. Straßburg, Institut f. biolog. Chemie.) HÜCKEL.

**Georges Fontès und Lucien Thivolle**, *Die Bestimmung der Hämaturie- und Hämoglobinurieintensität.* In der Norm enthält der Harn 0,5 mg Hämoglobin im Liter. Durch die Fe-Best. mit bekannten Methoden lassen sich bequem Schlüsse auf die Hämoglobinmenge im Harn in patholog. Fällen ziehen. (56 g Fe = 15000 g Oxyhämoglobin.) (C. r. soc. de biologie 93. 689—90. Straßburg, Inst. de chim. biol.) OPP.

**H. Sawasaki**, *Über die Genauigkeit der Eichung von Hypophysenpräparaten an isolierten Uterus.* Zur zahlenmäßigen Best. der Genauigkeit der Eichung von Hypophysenpräparaten an isolierten virginellen Meerschweinchenuterus wurden unbekannte Mengen eines Trockenpräparates aus Hypophysenhinterlappen gegen bekannte Mengen des gleichen Präparates geeicht. Setzt man die Bestst. fort, bis das Mittel der Abweichungen vom Mittelwert sämtlicher Bestst. kleiner wird als  $6,67\sqrt{n-i}$  ( $n$  = Zahl der verwandten Uterushörner), so beträgt der wahrscheinliche Fehler ca.  $4\frac{1}{2}\%$ . In 88% der Eichungen ist die Abweichung kleiner als 10%; im Mittel sind 2—3 Meerschweinchen für eine solche Eichung erforderlich. Die Methode von KOCHMANN ist weniger genau; man kann bei ihr aber auch größere u. nicht virginelle Tiere gebrauchen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 209. 137—69. Utrecht, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

**B. Vladesco**, *Über eine sehr einfache Methode, die das Studium der Fettverteilung im tierischen Organismus erlaubt.* In einen langhalsigen Kolben kommen 10 g Gewebe, 5 ccm W., 20 ccm HNO<sub>3</sub> (konz.) Erhitzung unter ständigem Schütteln bis alle Gewebsteile gelöst. Abkühlen des Kolbens unter weiterem Schütteln, um das Zusammenballen der Fetteile zu vermeiden. Filtrieren auf tariertem Filtrierpapier. Trocknung bis zur Konstanz. Wägen. Methode gibt höhere Werte als z. B. die von KUMAGAWA-SUTO, soll aber für größere Reihenunterss. an mehreren Organen eines Tieres genügen. Belege. (C. r. soc. de biologie 93. 755—56. Bukarest, Labor. de chim. biol.) OPPENHEIMER.

**Olof Rohde**, Stockholm, *Gasanalyse.* (A. P. 1538592 vom 20/5. 1924, ausg. 19/5. 1925. — C. 1925. II. 1298 [D. R. P. 415180].) KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**W. S. Calcott**, *Verfahren zur Prüfung auf Undichtigkeit an Druckapparaten.* Zur Prüfung auf Undichtigkeiten füllt man den Kessel mit NH<sub>3</sub> unter Druck u. sucht mit HCl-Dämpfen (Gegenblasen eines durch HCl geleiteten Luftstroms) ab. Chem. Metallurg. Engineering 32. 707. Wilmington, Del.) JUNG.

—, *Tankkonstruktion für Phosphorsäure.* In der „Arlington Experiment Station of the Bureau of Soils“ wurde gefunden, daß verglaste schalenförmige Ziegel („vitrified shale brick“), verlegt mit gewöhnlichem Mörtel auch bei höherer Temp. vollständig widerstandsfähig gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sind. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 708.) JUNG.

**Rudolf Mewes**, *Theoretisch und praktisch wichtige Fragen der Gasverflüssigung und Gastrennung. I. Verflüssigungsverfahren nach Linde.* An der Hand von W. SCHÜLES „Technischer Thermodynamik“ behandelt Vf. die Wärmebilanz-

gleichung der Verflüssigung von Gasen. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Inst. 16. 60—62. Berlin.) JUNG.

**Marcel Steffes**, *Die neue Sauerstoffanlage der Hüttengesellschaft „Terres Rouges“ auf Werk Belval.* Die 1916 von der Gesellschaft für LINDES Eismaschinen in Höllriegelskreuth bei München gelieferte Anlage zur Gewinnung von 50 l/std. fl. O<sub>2</sub> wurde im Jahre 1921 von der gleichen Firma in eine Anlage zur Erzeugung der gleichen Menge von gasförmigem O<sub>2</sub> mit 98% Reinheit umgebaut. Die CO<sub>2</sub> der Luft wird mittels Durchleiten durch eine NaOH-Lsg., der Wasserdampf der Luft durch Absorption mittels CaCl<sub>2</sub> entfernt. Der Trennapp. arbeitet gut, der abziehende N<sub>2</sub> enthält nur wenig O<sub>2</sub> mehr. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase 24. 81—86. 97—100. Esch-Alz in Luxemburg.) SPLITTGERBER.

**Victor Merz**, *Josef Merz und sein Extrakteur.* Nachruf auf den am 4. Febr. 1925 verstorbenen Erfinder des nach ihm benannten Universal-Extrakteurs, dessen Wirkungsweise kurz erläutert ist. (Chem. Apparatur 12. 141—42. Brünn.) HELLER.

**Melms & Pfenninger, Komm.-Ges.**, München-Hirschau, *Vorrichtung zur Reinigung von Gasen*, insbesondere zur Ausscheidung in ihnen enthaltener fester oder fl. Teilchen, durch welche die zu reinigende Gasmassé im wesentlichen in axialer Richtung geleitet wird, 1. dad. gek., daß das ganze System, d. h. sowohl die auf der Drehachse getrennt voneinander befestigten, mit Gasdurchtrittsöffnungen versehenen Einbauten, wie gelochte Scheiben u. dgl., als auch der die Einbauten umgebende kegelförmige Mantel sich mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit drehen. — 2. gek. durch die Anordnung eines Flüssigkeitsverteilers am Gaseintrittsende des Systems. — 3. dad. gek., daß das umlaufende System statt der Scheiben Röhren, Kanäle o. dgl. enthält, die knapp aneinandergelagert u. zwei- oder mehrfach hintereinander angeordnet sind. — 4. dad. gek., daß das umlaufende System aus Scheiben mit Röhrenbündeln besteht, wobei die letzteren zwischen je zwei Scheiben eingebaut sind. — 5. dad. gek., daß die Rohrenden beiderseitig über die Scheiben vorstehen. — 6. dad. gek., daß das umlaufende System statt der Scheiben Winkel-eisen, Stäbe o. dgl. enthält, die nebeneinander u. versetzt hintereinander angeordnet sind. (D. R. P. 417771 Kl. 12e vom 12/10. 1920, ausg. 22/8. 1925.) KAUSCH.

**American Lurgi Corporation**, New York, übert. von: **Friedrich Paul Kerschbaum**, Frankfurt a. M., *Zerlegung von Gasgemischen mit Hilfe fester Adsorptions-substanzen.* Das Gasgemisch wird mit einem festen Adsorptionsmaterial in Berührung gebracht, wobei die Temp. innerhalb der Adsorptionszone so tief gehalten wird, daß die B. eines Überzugs auf dem Adsorptionskörper nicht stattfindet. (A. P. 1547924 vom 9/6. 1924, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

**Carbide and Carbon Chemicals Corporation**, New York, übert. von: **Arthur B. Ray**, Rayside, N. Y., *Ausscheidung von absorbierbaren Bestandteilen aus Gasen.* Die h. Gasgemische werden durch Einwirkenlassen auf einen Adsorptionskörper abgekühlt u. alsdann mit einem zweiten Adsorptionskörper in Berührung gebracht, der mit Kühlgas behandelt wird, wobei das Gasgemisch erhitzt wird, worauf das so erhitzte Gemisch mit dem ersten Adsorptionskörper in Berührung kommt. (A. P. 1548280 vom 12/11. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KAUSCH.

**Gas Research Company**, Dayton, Ohio, übert. von: **Harry F. Smith**, Dayton, *Gasreinigung.* Man läßt das Gas durch ein Faserdiaphragma strömen u. verändert die wirksame Fläche dieses Diaphragmas, um auf den beiden Seiten den Differentialdruck konstant zu halten. (A. P. 1548288 vom 19/12. 1921, ausg. 4/8. 1925.) KA.

**Alcide Jules Joseph Chenu**, Billancourt, Frankreich, *Regenerierung von Gas.* Um verunreinigte, leichte Gase in Flugschiffen oder sonstigen geschlossenen Behältern zu regenerieren, läßt man sie einen Kreislauf durchmachen, ohne die Hülle

zu entspannen. Das unreine Gas wird unten abgezogen, wird durch eine Reinigungsvorr. geschickt u. oben wieder eingeführt in die Hülle. (A. P. 1549061 vom 31/8. 1923, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

**John Morris Weiss**, New York, *Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Gasen*. Man bringt das Gas in eine wss. Lsg. eines Amins (*Anilin*). (A. P. 1549426 vom 29/3. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

**Air Reduction Company, Inc.**, New York, übert. von: **Claude C. van Nuys**, New York, *Verflüssigung und Trennung von Gasgemischen*. Die Gasgemische werden der selektiven Verflüssigung mit Retourlauf ausgesetzt u. die Rektifikation ausgeführt unter Zerteilung der Fl. in eine Vielzahl von Lagen, wobei diese der Kühlwrkg. nicht länger ausgesetzt wird. (A. P. 1548860 vom 9/9. 1920, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

**Clarenc A. Chandler**, (**Chandler Construction Company**), East Bridgewater, Mass., übert. von: **Joseph Mitchell Chandler**, East Bridgewater, *Kälteerzeugendes Mittel*, bestehend aus  $\text{CH}_3\text{Br}$  gegebenenfalls in Gemisch mit anderen Stoffen. Das Mittel wird durch Kompression verflüssigt u. dann durch Expansion wieder in Gasform übergeführt, wobei Kälte entsteht. (A. P. 1547202 vom 19/12. 1922, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

**Reinharten-Werk, Chemische Fabrik Ges. m. b. H.**, München, übert. von: **Georg Reinhart**, München, *Nichtkorrodierendes Kühlmittel*, bestehend aus einer wss. Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{CaCl}_2$ . (A. P. 1547445 vom 8/5. 1922, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

**Lloyd H. Reyerson**, Minneapolis, Minnesota, *Katalysator*, bestehend aus einer Metallschicht, die in Moleküldicke auf die Oberfläche von porösem Trägermaterial aufgebracht ist. Die Poren dieses Trägers zeigen ultramikroskop. Größe. (A. P. 1547236 vom 15/9. 1922, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

**Charleton Ellis**, Montclair, N. J., *Katalysatormaterial*. Ni-Verbb. enthaltende Ndd. werden gegebenenfalls nach dem Auswaschen mit Öl (geschmolzenes Paraffin) vermischt u. zwecks Austreibung des W. aus dem  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  erhitzt. (A. P. 1548872 vom 7/4. 1921, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Selman A. Waksman**, *Was ist Humus?* Vf. bespricht die verschiedenen Anschauungen, die über das Entstehen u. die Natur der Humusbildung bestehen, u. weist vor allem auf den einen Punkt hin, daß ein Teil der organ. Stoffe schnell u. ein anderer sehr langsam zers. wird. Man könne nach Auffassung u. den Unterss. des Vfs. den Humusanteil in drei Gruppen zerlegen, die in Alkali unl., die in 5% Alkali l. u. durch Säuren ausfällbare, die in Alkali l. u. nicht durch Säuren ausfällbare Gruppe. Die zweite Gruppe sei die interessanteste, sie enthalte 60 bis 70% des organ. Materials n. Böden. Im folgenden werden kurz Methoden beschrieben, die zweite Fraktion zu trennen. Es wurden zwei Prodd. erhalten, ein stickstoffreiches, das Lignin der natürlichen, organ. Substanzen u. die Zellen der Mikroorganismen enthaltend, u. eine Fraktion, die die Pufferwrkg. eines Bodens bedingen soll. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 463—68. New Jersey, Agr. Expt.-Stat.) HAASE.

**Selman A. Waksman**, *Die Bodenbevölkerung*. Eine kurze zusammenfassende Arbeit über die den Boden bevölkernden Bakterien, Mikroorganismen u. Pilze, ihre Natur u. ihre Lebensbedingungen, sowie ihr Nutzen, wie Schaden auf die Pflanzen oder die sich davon nährenden Tiere. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 476—81.) HAASE.

**Oscar C. Bruce**, *Schwefel in Beziehung zur Alfalfaproduktion*. Verss. wurden mit der Ackerkrume des oswegotonigen Lehms ausgeführt, einem schwarzen,

produktiven Boden. Die Analyse dieses Bodens ergab gute Durchschnittswerte für die wesentlichsten Pflanzennährstoffe. Schwefelgaben übten auf Alfalfa in Bezug auf Ertrag oder Wurzelb. keinen bemerkenswerten Einfluß aus. Wenigstens ist Schwefel auf diesem Boden kein wesentlicher Faktor im Alfalfawachstum. Weder Knötenchgröße noch Anzahl an den Wurzeln wurde irgendwie beeinflußt. (Journ. Agricult. Research. 30. 937—47. Agr. Coll. Kansas State.) HAASE.

**W. E. Fischer und K. Scharrer**, *Über ein neues Verfahren der Saatgutbeize*. Vf. empfehlen Trichloräthylen u. Tetrachlorkohlenstoff als Saatgutbeizmittel, weil infolge des niedrigeren Kp. als W., sie schneller als dieses verdampfen u. so das sonst notwendige, umständliche Trocknen des Saatgutes vermeiden. Schädigende Wrkgg. wurden an Leinsamen nicht beobachtet, dagegen sogar eine stimulierende Wrkgg. (Chem.-Ztg. 49. 757—58. Weihenstephan.) HAASE.

**E. M. Bailey**, *Untersuchung der Insekten- und Pilzvernichtungsmittel*. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die augenblicklich gültigen Gesetze u. Vorschriften über Pilzvernichtung u. Insektenbekämpfung besprochen. Im zweiten werden die einzelnen Stoffe, die zur Bekämpfung dienen, in ihrer Wrkg. u. ihrer Anwendung eingehend betrachtet. Untersucht wurden Bleiarseniat, Caseinpräparate, die versprengt wurden, Kupferstaub, Schwefelpräparate, Nicotin u. Tabakpräparate, Tabak gesunder u. kranker, Kalk (verspritzt) u. zahlreiche Mischungen. (Report of the Connecticut agricult. experiment Station 47. 368—77. 1924. Sep. New Haven.) HAASE.

**Philip Garman**, *Die europäische rote Milbe in Obstgärten in Connecticut*. Vf. beschreibt eingehend Aussehen, Natur u. Wachstum der europäischen roten Milbe (*paratetranychus pilosus*). Schon 50—100 Milben genügen um die Blätter der Obstbäume zu bräunen. Im Juli u. August sind die Feinde dieser Milbe zahlreich u. so verschwindet sie mitunter. Als wirksame Bekämpfungsmittel gibt Vf. das Sprengen der Bäume mit Kalk-Schwefelmischungen an, ferner sollen gute Wrkgg. mit mischbaren Ölen erzielt worden sein. Nicotinzusätze sind unnötig. Wenn auch Kalk-Schwefelmischungen bessere Wrkgg. erzielten als Seifen, mischbare Öle u. Leinölemulsionen, so ist ihre Verwendung wegen der Beobachtung vieler Einzelheiten, die das Verbrennen verhüten sollen, schwierig. (Report of the Connecticut agricultural experiment Station 47. 103—25. 1923. Sep. New Haven.) HAASE.

**B. H. Walden**, *Der Himbeerfrucht-Wurm*. Eine wirksame Bekämpfung der Larven von *Byturus unicolor* gibt es anscheinend noch nicht, wenn auch die Behandlung der Sträucher vor dem Sprossen u. dem Erscheinen der Insekten durch *Bleiarseniat* in Form von Bestäuben oder Bespritzen auf Erfolg rechnen kann. Besser noch erscheint die Vernichtung der Larven durch Verbrennen in den Früchten zu sein. (Report of the Connecticut agricult. experiment Station. 47. 91—99. 1923. Sep. New Haven.) HAASE.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Maurice Derclaye**, *Entwicklung der Verwendung von Energie in den Gas- und Dampfanlagen in der Eisenindustrie*. Die Arbeit, die sich mit der Energiewirtschaft eingehend beschäftigt, ist mit reichem Tabellenmaterial versehen. (Rev. de Métallurgie 22. 313—32. 435—49.) WILKE.

**Beram Saklatwalla**, *Grundlagen der Eisenmetallurgie*. (Chemistry and Ind. 44. 524—26. — C. 1925. I. 2256.) WILKE.

**Albert Sauveur**, *Das Armco-Eisen*. Die allmähliche Ausbildung des Verf. bei der American Rolling Mill Co. wird beschrieben, die schließlich ermöglichte, im Martinofen dieses sehr reine Fe zu erhalten, das sehr beständig gegen Korrosion ist, eine hohe elektr. Leitfähigkeit besitzt usw. (Rev. de Métallurgie 22. 397 bis 399.) WILKE.

**Peter Bardenheuer und Carl Ebbefeld**, *Beitrag zur Analyse des Schwindungsvorganges von weißem und grauem Gußeisen*. Die bisher zur Messung benutzten App. werden in bezug auf ihre Zuverlässigkeit betrachtet u. durch eine Apparverbesserung der Vorgang noch besser zur Anschauung gebracht. Die anfängliche Ausdehnung stellt in Beziehung zum Gasgehalt der Schmelze. Vielleicht ist die sprunghafte Abnahme der Gaslöslichkeit des Fe bei der Erstarrung eine Ursache der Ausdehnung. Nur im vorperlit. Teil der Schwindung, in dem der sekundäre Graphit zur Abscheidung kommt, besteht ein Schwindungsunterschied zwischen dem weißen u. grauen Fe; die nachperlit. Schwindung ist prakt. bei beiden Fe die gleiche. Es wurde allgemein gefunden, daß Elemente (Si), die die Abscheidung des sekundären Graphits fördern, eine Verminderung, solche, die sie erschweren (Mn), eine Vergrößerung der vorperlit. u. damit auch der Gesamtschwindung bewirken. Bis zu 3% P beeinflußt die Schwindung kaum, nur bei C-armem Fe tritt Herabsetzung der Schwindung ein. Im grauen Fe nimmt das Schwindmaß mit dem S-Gehalt stark zu. (Stahl u. Eisen 45. 825—34. 1022—27. Düsseldorf.) WILKE.

**Norris Clements Barnard**, *Der Schalenguß*. Die Maschinen, die zum Guß nötig sind, die geeigneten Legierungen u. zwar mit Pb, Sn, Zn oder Al als Hauptbestandteil werden aufgezählt u. die Eigenschaften u. Anwendungen angeführt, sowie die Schalen werden besprochen. (Rev. de Métallurgie 22. 460—71.) WILKE.

**Karl Emmel**, *Niedriggekohltes Gußeisen als Kuppelofenerzeugnis*. Vf. erläutert die Vorteile von niedrig gekohltm Gußeisen u. seine Gew. nach dem Verf. von THYSSEN-EMMEL. Es werden die Betriebsergebnisse u. das Anwendungsgebiet beschrieben. (Stahl u. Eisen 45. 1466—70. Mülheim [Ruhr].) LÜDER.

**B. Kühnel**, *Der Aufbau hochwertigen Gußeisens in seiner Beziehung zur chemischen Zusammensetzung und zu den mechanischen Eigenschaften*. Vf. erläutert die Beziehungen zwischen Aufbau u. chem. Zus. von Gußeisen, die Zusammenhänge zwischen Zugfestigkeit u. Härte, den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Härte u. Zugfestigkeit u. die Beziehung der Härte zum Aufbau sowie zur Abnutzungsbeständigkeit. (Stahl u. Eisen 45. 1461—66. Berlin.) LÜDER.

**Albert Sauveur**, *Was ist Eisen, was ist Stahl?* 4 Arten werden unterschieden: handelsübliches Fe (Fe, so rein wie es üblicherweise hergestellt wird), Flußeisen (handelsübliches Fe im flüssigen Zustande hergestellt), Schmiedeeisen u. Stahl (schmiedbare Fe-C-Legierung mit im allgemeinen größeren Mn-Mengen). (Rev. de Métallurgie 22. 355—56.) WILKE.

**B. Strauß**, *Der nichtrostende Stahl V2A und seine Anwendung im Apparatebau*. (Vgl. auch S. 1560.) Zusammenfassende Darst. der Zus. u. des Gefüges des Stahls V2A, der besonders erforderlichen Warmverarbeitung (rasches Abkühlen von hoher Temp.) u. der Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien (Tabelle im Original). Einige der von KRUPP ausgeführten App. sind in Abbildungen dargestellt. Durch Hinzulegieren von Mo oder Cu wird für einzelne Agenzien besondere Widerstandsfähigkeit erzielt. Die hohe Zähigkeit neben chem. Widerstandsfähigkeit macht den Stahl besonders für Holländermesser geeignet. Verss. haben seine Eignung für das Gärungsgewebe u. zur Herst. von Bierfässern ergeben. (Kruppsche Monatshefte 6. 149—57. Essen.) JUNG.

—, *Werkzeuge aus Kohlenstoffstahl*. Das neue, von der American Society for Steel Treating empfohlene Verf. der Wärmebehandlung wird in ihrem Wortlaut wiedergegeben. Es zerfällt in 2 Teile: Normalisieren des Stahles vor dem Härten u. die Wärmebehandlung. Einige allgemeine Bemerkungen sowie die Anwendung der C-Stähle u. die besondere Behandlung für bestimmte Werkzeuge ist zum Schluß angeführt. (Iron Age 116. 411—12.) WILKE.

**Harold Fulwider**, *Elektrisches Anlassen von Stahl*. In den letzten 4 Jahren hat sich allgemein das Anlassen im elektr. Ofen durchgesetzt, das zwar teurer ist

als in den anderen Öfen, aber durch sein sicheres Arbeiten weniger Ausschußprodd. liefert. Die 4 hauptsüchlichsten Ofentypen werden an Hand von Abbildungen kurz besprochen. (Iron Age 116. 342—44. General Electric Co. Schenectady [N. Y.]

WILKE.

**H. Altwicker**, *Über den Einfluß von Kupferoxydul auf Elektrolyt- und Raffinadekupfer.* (Metallbörse 15. 1961—62. 1989—90. 2017—18.)

BEHRLE.

**Frank E. Lathé**, *Die Chemie des Hybinette Nickelraffinationsverfahrens.* (Vgl. S. 1486.) Das Verf. des Werkes der British America Nickel Corp., die inzwischen in Liquidation gegangen ist, zu Deschenes, Quebec, in der Nähe der Stadt Ottawa, wird in chem. Hinsicht beschrieben. Der Konverterstein enthält im Durchschnitt etwa 53% Ni, 29% Cu, 17% S u. 0,2% Fe neben kleinen, aber wichtigen Mengen Au, Ag u. Platinmetallen. Mineralog. besteht er aus Cu<sub>2</sub>S, Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS oder Fe u. Ni. Nach der Zementation, das Material enthält 40% Ni, 42% Cu u. 17% S, wird bei 730° geröstet, damit das sich zuerst immer bildende NiSO<sub>4</sub> zerstört wird. In der darauffolgenden Laugerei wird das Cu herausgelöst u. elektrolysiert, wobei darauf geachtet werden muß, daß Ni nicht stört. Dann wird der ausgelaugte Stein im Anodenofen reduziert, u. das Ni elektrolyt. niedergeschlagen. Das Kathoden-Ni wird entweder in nicht verkleinerten Blechen verkauft oder in kleine Stücke zerschnitten. Außerdem können die Kathoden in ölgefeuerten Öfen geschmolzen u. dann in die gewünschte Form gegossen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 433—T 438. T 443—T 444.)

WILKE.

**Robert J. Anderson**, *Porositätsbestimmung in Aluminiumgufstücken.* Die in Praxis üblichen Untersuchungsmethoden werden beschrieben. 1. Der „offene“ Vers. mit einer Lsg. von Methylblau in Gasolin. 2. Metallograph. Unterss. 3. Wasserdrukvers. (auch A. u. Gasolin können hierzu benutzt werden). 4. Luftdruckvers. u. 5. Dampfdruckvers. (Metal Ind. [London] 27. 145—46.)

WILKE.

**L. Guillet, J. Galibourg und M. Ballay**, *Die interkristallinen Lunker „Mikrolunker“.* Nach der Erläuterung der von CHARPY eingeführten Bezeichnung wird das Schrifttum über interkristalline Lunker- u. Saigerungserscheinungen besprochen u. unter vorläufigen Verzicht einer systemat. Unters. einige Fälle untersucht, z. B. bei Fe- u. Cu-Legierungen sowie Leichtmetallen, u. reich illustriert wiedergegeben. (Rev. de Métallurgie 22. 253—72.)

WILKE.

**W. H. Losee**, *Die Herstellung und die Anwendung von Stellite.* Stellite ist hauptsächlich eine Legierung aus Co, Cr u. W. Mit Stellite kann man bei Rotglut schneiden. Vf. beschreibt eingehend die Herst. dieser Legierung im elektr. Ofen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 451—52.)

HAASE.

**Colin G. Fink und C. H. Eldridge**, *Die Restaurierung von alten Bronzen.* Da die starke Zerstörung vor allem elektrolyt. Natur sein muß, so wurde die Wiederherstellung auf umgekehrtem Wege versucht durch Reduzierung der sich im Laufe der Zeit gebildeten Metallverb. zu Metall. Ohne vorangehende Reinigung wurde die Bronze als Kathode in eine 2%ig. NaOH-Lsg. gehängt u. Fe-, Duriron- oder Pt-Anoden zu jeder Seite des Gegenstandes angebracht. Eine geringe Stromstärke 0,1—0,5 Amp. muß angewandt werden, da sonst die starke H<sub>2</sub>-Entwicklung Teile der angegriffenen Oberfläche mit wegreißen würde. Nach sorgfältigem Waschen wird die oberste Cu-Schicht abgebürstet oder in verd. Säuren abgelöst. Einige Methoden zum weiteren Schutz solcher wiederhergestellter Bronzen gegen Korrosion werden dann erwähnt. (Metal Ind. [New York] 23. 272—73 u. Metal Ind. [London] 27. 141—42. Columbia Univ., New York.)

WILKE.

**H. Weiss**, *Die Röntgenspektrographie und die Metallurgie.* Nach einer allgemeinen Erläuterung des Wesens der X-Strahlen wird das bisher Erreichte bei den Unterss. der Metalle, Legierungen u. den mechan. Deformationen derselben

ausführlich behandelt. (Rev. de Métallurgie 22. 333—54. 450—59 u. Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 397—404.) WILKE.

**C. Irresberger**, *Eine Tempergießerei neuester Anordnung*. Vf. beschreibt die Tempergießerei der Pacific Malleable Castings Co., die nach den neusten Erfahrungen eingerichtet ist. (Stahl u. Eisen 45. 1479—81. Düsseldorf.) LÜDER.

**Th. Klingenstein**, *Ein neuer Ofen „Bauart Wüst“ zur Veredelung von Qualitätsguß*. Vf. beschreibt die verschiedenen Wege zur Veredelung von Gußeisen u. erläutert den neuen Flammkuppelofen nach Wüst, seine Bauart, Arbeitsweise, Betriebsergebnisse u. Vorzüge. (Stahl u. Eisen 45. 1476—78. Zuffenhausen.) LÜDER.

**E. Höhn**, *Über Form und Prüfung autogen und elektrisch geschweißter Probestäbe*. Die übliche Stahlform bei Zerreißproben wird für geschweißte Probestäbe als ungeeignet bezeichnet, da Dehnung u. Kontraktion nur beschränkten Wert bei geschweißten Stäben haben; für beide besteht der Einfluß der Schweißnaht. Allgemein waren zu den Verss. die Stabhälften vor dem Schweißen überall gleich breit, Anfangs- u. Endteile der Schweißnaht wurden dann abgetrennt, da diese Teile der Naht stets fehlerhaft sind. Die beim Schweißen verdickte Naht wurde durch Bearbeitung der Staboberfläche eben gemacht. Für Kaltbiege-, Kerbschlag- u. Verwindungsproben werden ebenfalls einige Vorschläge gemacht. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 1168—71. Zürich.) WILKE.

**Metallwerke Oberspree**, *Aluminium-Spritz (Fertigguß)*. Sandformguß, Kokillenguß u. Spritzguß werden miteinander verglichen. Durch Benutzung von Al für Spritzguß, mit einem geringen Zusatz von Cu, erhält man Stücke, die höhere physikal. Eigenschaften besitzen u. gegen Korrosion sowie Alterungserscheinungen geschützt sind. Die von der AEG. hergestellten Gußstücke für die verschiedensten Zwecke werden beschrieben. (AEG.-Mitt. 1925. 297—99.) WILKE.

**Soc. an. La Tiebaghi**, Frankreich, *Vorrichtung zum Waschen metallführender und ähnlicher Stoffe*. Die Vorr. besteht aus einem Behälter mit geneigtem Boden u. siebförmigen Zwischenwänden. An den Seiten- u. den Zwischenwänden sind Vorsprünge angeordnet. Letztere bewirken beim Durchströmen der Mischung der zu waschenden MM. mit W. Wirbelbewegungen, welche die mechan. Auflösung der MM. in ihre Einzelteile u. damit das Auswaschen begünstigen. (F. P. 588881 vom 14/11. 1924, ausg. 16/5. 1925.) KÜHLING.

**Beer, Sondheimer & Co.**, übert. von: **Jacob Simon**, Frankfurt a. M., *Chlorierendes Rösten von Pyriten*. Der verwendete Ofen besitzt einen mittleren pyramidenförmigen u. einen ringförmigen, ebenfalls geneigt angeordneten äußeren Rost, durch welchen Druckluft eingeführt wird. Das mit Salz u. gegebenenfalls geringen Mengen Koks pulver gemischte Gut wird von der Decke des Ofens aus im Gegenstrom zur Druckluft zugeführt; nach dem Rösten fällt es auf eine sich drehende Bodenfläche, von der es durch Abstreicher entfernt wird. (A. P. 1545359 vom 27/10. 1920, ausg. 7/7. 1925.) KÜHLING.

**David J. Giles**, Latrobe, V. St. A., *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten außer Fe 0,2—5% U oder V oder beide, vorzugsweise aber nur U, ferner 0,2 bis 7% W oder Mo, 0,2—5% Co, 2—8% Cr, 0,15—3% Si u. 0,2—1,5% C. Besonders günstige Eigenschaften besitzt eine Mischung, welche neben Fe 0,8% U, 6% W, 0,5% Co, 6% Cr, 1,5% Si u. 0,45% C enthält. Die Legierungen lassen sich leicht bearbeiten u. sind besonders gegen wiederholte Hitzebehandlung beständig. (A. P. 1545094 vom 18/8. 1923, ausg. 7/7. 1925.) KÜHLING.

**David J. Giles**, Latrobe, V. St. A., *Stahllegierungen*, welche neben Fe 2—7% W oder Mo, vorzugsweise ersteres, 0,2—5% Co, 2—8% Cr, 0,2—1,5% C u. gegebenenfalls bis zu 3% Si enthalten. Die Legierungen sind leicht zu bearbeiten

u. gegen wiederholtes Erhitzen beständig. Besonders günstige Eigenschaften besitzt eine Legierung, welche neben Fe etwa 6% W, 0,5% Co, 7% Cr, 0,45% C u. 0,8% Si enthält. (A. P. 1545 095 vom 18/8. 1923, ausg. 7/7. 1925.) KÜHLING.

**Napoleon Petinot**, New York, und **John Mc Connell**, Canton, V. St. A., *Desoxydation von Stahl auf offenem Herde*. Als Mittel zum Desoxydieren des Rohstahls wird eine in Formen gegossene Legierung verwendet, welche neben Fe 5—20% Al, 5—15% Si u. 0,5—3% C enthält u. infolge ihrer höheren D. sich im Bade gleichmäßiger verteilt als reines Al. Die weiteren Bestandteile der herzustellenden Stahlliegierung werden in Form von Eisenlegierungen, wie Ferrochrom u. dgl., nach erfolgter Desoxydation zugefügt. (A. P. 1545 690 vom 11/2. 1924, ausg. 14/7. 1925.) KÜHLING.

**Theodor Staub**, Schweiz, *Entgasen von geschmolzenem Aluminium*. Während das Metall schm., wird eine entwässerte Mischung von NaCl, CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Kryolith zugefügt, welche sich mit den vorhandenen Gasen u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Schlacken verbindet, die an die Oberfläche steigen u. leicht entfernt werden können. (F. P. 591145 vom 6/12. 1924, ausg. 29/6. 1925.) KÜHLING.

**U. St. Industrial Alcohol Co.**, übert. von: **Justus W. Lehr**, Baltimore, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 20—40 Teilen Ni, 1—6% Sn u. Cu in einer Menge, welche die der übrigen Bestandteile zu 100 Teilen ergänzt. Die Legierungen besitzen große mechan. Festigkeit u. sind auch gegen chem. Einflüsse beständig. (A. P. 1545 838 vom 28/8. 1923, ausg. 14/7. 1925.) KÜHLING.

**Pioneer Alloy Products Company**, übert. von: **William H. Smith** und **Charles M. Campbell**, Cleveland, *Legierungen*. In einem Lichtbogenofen mit kohlenstofffreiem, zweckmäßig aus MgO bestehendem Futter wird Fe für sich oder in Mischung mit einem oder mehreren anderen Metallen der Eisengruppe geschmolzen, die Schmelze dann mit einer die Elektrizität bei hohen Temp. leitenden, strengfl. Schlacke bedeckt, welche den Lichtbogen an der unmittelbaren Berührung mit dem Metallbad hindert, dann Cr in Form von Ferrochrom zugegeben, verschmolzen u. gegossen. Die Schlacke besteht zweckmäßig aus 80—90 Teilen CaO u. 20—10 Teilen Flußspat. Die Erzeugnisse sind von großer Härte u. Zähigkeit u. sehr beständig gegen Säuren u. Alkalien. (A. P. 1545 705 vom 22/8. 1921, ausg. 14/7. 1925.) KÜHLING.

**Orkla Grube-Aktiebolag**, Norwegen, *Scheidung von Kupfereisenlegierungen*. Die Legierungen werden geschmolzen u. dann mit geschmolzenem Pb behandelt. Es bildet sich kupferfreies Fe u. eine fl. Legierung von Pb u. Cu. Letztere wird bis annähernd auf den F. des Pb abgekühlt, wobei sich eine kupferreiche Bleilegierung abscheidet u. fast kupferfreies Pb hinterbleibt, das zu weiteren Scheidungen verwendet wird. C-arme Legierungen von Cu u. Fe werden zweckmäßig mit etwas C angereichert. (F. P. 591815 vom 21/1. 1925, ausg. 18/7. 1925.) KÜHLING.

**James H. Gravell**, Elkins Park, Pennsylvan., *Rostentfernungsmittel*, bestehend aus H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, W. u. NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. (A. P. 1549 410 vom 9/5. 1922, ausg. 11/8. 1925.) KA.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**O. R. Brunkow**, **W. H. Peterson** und **E. B. Fred**, *Untersuchung über den Einfluß der Impfung auf die Gärung von Sauerkraut*. Vff. impften mit *Streptococcus lactis* geschnittenen Kohl; diese Bakterie änderte die n. Flora des Krautes u. ergab ein vollkommenes Prod. Die fremden Bakterien wurden zurückgedrängt u. ihre Ggw. bei der Gärung abgekürzt. Während der heftigsten Gärung war die Ggw. der zugesetzten Bakterien augenscheinlich, u. wurde im weiteren Verlauf mit Hilfe der Plattenmethode, mikroskop. oder mit Hilfe von Zucker kontrolliert. Der Einfluß der zugesetzten Bakterien machte sich auch in den Gärungsprodd. geltend, indem

mehr Milchsäure u. weniger Eg. u. weniger A. festgestellt werden konnte, als im ungeimpften Kohl. (Journ. Agricult. Research. 30. 955—60.) HAASE.

**Heinrich Fincke**, *Über die Eigenschaften der Kakaobutter.* (Vgl. S. 1637.) In Gegensatz zu VAUBEL (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 222; C. 1924. I. 2908) stellt Vf. fest, daß die in ZIPPERER, die Schokoladefabrikation (4. Auflage, Berlin 1924. 53) angegebenen Kennzahlen als zuverlässig gelten können. Die Spannung der Verseifungszahl kann vermutlich auf 192—196 oder 192—198 verringert werden. Die Art der Gewinnung u. Behandlung der Bohnen ändert die Konstanten nicht. Höchstens können bei der Extraktion Nichtfettstoffe ins Fett gelangen. Liegt eine solche Probe vor, so ergibt Lösen in wenig PAe., Stehenlassen, Filtrieren u. Verjagen des Lösungsm. das reine Fett. Kakaobohnen oder -Erzeugnisse zieht man am besten mit wenig Ae. oder besser PAe. aus unter Verzicht auf restlose Gewinnung des Fettes. Die Art der Erstarrung, höckerig oder nicht, ist nur abhängig von der Art des Erkaltes. Vf. gibt in einer Tabelle die Ergebnisse von 6 Betriebskontrollen u. von Verss. mit anormalem Material wieder. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 699—701. Köln.) JUNG.

**Henri Stassano** und **A. P. Rollet**, *Der Gasgehalt der pasteurisierten Milch. Änderungen chemischer Gleichgewichte der Milch im Anschluß an die Wirkung des Vakuums und der Erhitzung (Pasteurisation).* Vgl. Unterss. über den CO<sub>2</sub>-, O<sub>2</sub>- u. N-Gehalt von roher u. pasteurisierter Milch. Nur der CO<sub>2</sub>-Gehalt nimmt deutlich ab. Unter bestimmten Bedingungen kann eine beträchtliche Zunahme von O<sub>2</sub> erzielt werden. — Feststellungen inwiefern die Änderung des CO<sub>2</sub>-Gehalts auf Acidität wirken. (C. r. soc. de biologie 93. 716—18. 718—20. Straßburg, Inst. de chim.) OPPENHEIMER.

**G. Achard** und **H. Stassano**, *Einige physiko-chemische Konstanten der rohen und nach verschiedenen Methoden pasteurisierten Milch.* (Vgl. vorst. Ref.) p<sub>H</sub>-Messungen, Best. der Leitfähigkeit, Gefrierpunkterniedrigung, Dichtigkeit, Viscosität, Oberflächenspannung. (C. r. soc. de biologie 93. 708—10. Straßburg, Inst. de physique biologie.) OPPENHEIMER.

**Lévon Arakel Agopian**, Paris, *Gewinnung von Vitaminen.* (D. R. P. 417 020 Kl. 12p vom 4/2. 1923, ausg. 8/8. 1925. F. Prior. 23/2. 1922. Zus. zu D. R. P. 415 313; C. 1925. II. 1638. — C. 1925. I. 1375 [E. P. 193831].) SCHOTTLÄNDER.

**Takamine Ferment Co.**, New York, übert. von: **Jokichi Takamine jr.**, Clifton, N. J., V. St. A., *Herstellung stärkefreier Kleie.* Man kocht die Kleie, vermischt sie mit diastatischen Enzymen, um die Stärke in Zucker u. Dextrine umzuwandeln, u. wäscht dann diese Prodd. mit frischem W. aus. Der Rückstand wird abgepreßt u. getrocknet u. kann dann als laxierend wirkendes Nahrungsmittel für Diabetiker verwendet werden. (A. P. 1543458 vom 14/9. 1922, ausg. 23/6. 1925.) OELKER.

**Soc. Anon. des Fabriques de Chocolats et Confiserie J. Klaus**, Le Locle, Neuchâtel, Schweiz, *Herstellung von Schokolade.* Die Kakaomasse wird unter starkem Rühren in einem mit Wasserheizmantel versehenen Gefäß erhitzt, wobei tropfenweise Kakaobutter zugefügt wird. Wenn die Temp. infolge der Wrkg. der Rührer steigt, wird die Temp. des Heizwassers vermindert. (E. P. 226 044 vom 1/1. 1924, ausg. 7/1. 1925. Prior. 19/12. 1923.) OELKER.

**Paul Funke & Co. G. m. b. H.**, Berlin, *Hohler Verschlusstopfen aus Gummi für Butyrometer, Fettprüfer u. dgl.* Das in den Stopfen einsetzbare Druckstück hat eine Höhlung, in die ein Stift eingesteckt wird, um den Stopfen zu verlängern u. seinen Durchmesser zu verringern. (D. R. P. 416 265 Kl. 421 vom 5/11. 1924, ausg. 10/7. 1925.) MAL.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

**Eduard B. Besemfelder**, *Neues Verfahren zur sparsameren Herstellung von plastischen Massen aus organischen Bindemitteln und darin unlöslichen, vornehmlich anorganischen Pulvern*. Beschreibung eines Verf. zur Herst. plastischer MM., z. B. Kitt, nach D. R. P. 261240 u. 394104 (C. 1924. II. 1301), nach dem man das anorgan. Füllmittel durch Dämpfe eines Lösungsm. trocknet, das organ. Bindemittel durch ein Lösungsm. verd., mit dem Füllmaterial zusammenknetet u. das Lösungsm. abdestilliert. (Chem.-Ztg. 49. 747—48.) JUNG.

**O. Meier**, *Die Fabrikation des künstlichen Hornes (Galalith)*. (Vgl. S. 622.) Kurzes Referat über die Trocknung u. Analyse des Caseins. Ferner wird die Beschaffenheit der nötigen Chemikalien für den Galalithprozeß, wie H<sub>2</sub>O, Formaldehyd, Farben, Ersatz- u. Füllstoffe besprochen. (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12790—94. 12830—35.) EVERS.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, (Erfinder: **Paul Onnertz**, Berlin-Wilmersdorf und **Benno Schwärzel**, Berlin), *Verfahren zum Schutze der tierischen Faser bei der Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten*. Abänderung des durch D. R. P. 359228 geschützten Verf., dad. gek., daß man den alkal. Fl. geschwefelte Phenole zusetzt. (D. R. P. 418110 Kl. 29b vom 22/8. 1924, ausg. 25/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 359228; C. 1923. II. 1006.) KAUSCH.

**Bellman Brook Bleachery Company**, Fairview, übert. von: **Joseph P. Miliken**, Hasbrouck Heights, New Jersey, V. St. A., *Abkochen und Reinigen von Baumwollgeweben*. Das Baumwollgewebe wird vor dem Bleichen u. Mercerisieren von der Sengmaschine in ein h. Bad aus einer verd. Mineralsäure, HCl, geführt, nach kurzer Zeit, etwa 1 Min., wird das Gewebe mit W. gewaschen, die Säure durch Behandeln mit h. Alkalien neutralisiert u. gewaschen; das gereinigte Gewebe wird dann mercerisiert u. gebleicht. (A. P. 1540491 vom 2/8. 1924, aus. 2/6. 1925.) FRANZ.

**Percy Waentig und Richard Ziegenbalg**, Dresden, *Aufschließung von Faserpflanzen zwecks Gewinnung von Zellstoff* unter Verwendung von Säuren u. Cl, dad. gek., daß man die Rohstoffe zunächst mit Säuren ohne Zuführung von Wärme u. dann in bekannter Weise mit Cl behandelt. (D. R. P. 397361 Kl. 55b vom 5/7. 1922, ausg. 21/8. 1925.) OELKER.

**Alsa Soc. Anon.**, Basel, Schweiz, übert. von: **Jaques Edwin Brandenberger**, Neuilly sur Seine, Frankreich, *Glänzende hohle Kunstfäden aus Viscose*. Man verwendet zur Herst. der Fäden eine mittelreife Viscose, deren Salzpunkt über 7 liegt, der Salzpunkt ist die Zahl, welche der Konz. einer Kochsalzlg. entspricht, die gerade ausreicht, um einen einfallenden Tropfen Viscoselsg. zur Koagulation zu bringen; eine Viscose mit einem Salzpunkt 7 wird durch eine 7%ig. Kochsalzlg. zur Koagulation gebracht. (A. P. 1544631 vom 30/1. 1924, ausg. 7/7. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Company**, übert. von: **Paul C. Seel**, Rochester, New York, V. St. A., *Wiedergewinnung von Essigsäure aus dem Celluloseacetatgemisch*. Das aus dem Acetylierungsgemisch nach dem Verdampfen der Essigsäure erhaltene grobe, noch etwa 30% Essigsäure enthaltende, pulverförmige Celluloseacetat wird in einer Zerkleinerungsvorr. während der Zerkleinerung mit einem h. Luftstrom behandelt; aus dem mit den Essigsäuredämpfen beladenen Luftstrom wird die Essigsäure durch Köhlen abgeschieden, die Luft wird dann wieder erwärmt u. von neuem verwendet. (A. P. 1536312 vom 2/4. 1924, ausg. 5/5. 1925.) FRANZ.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Cellulosederivate*. Die durch Einw. von Halogenfettsäuren auf Cellulosexanthogenate erhaltlichen Cellulosederivv. werden mit Ammoniakderivv. behandelt, die noch mindestens ein vertretbares H-Atom enthalten; die Behandlung mit den Ammoniakderivv., wie Anilin, o-Toluidin, Äthylamin, Diäthylamin, Methylamin, Phenyläthylamin usw., kann erfolgen, nachdem die Cellulosexanthogenatfettsäureverbb. abgeschieden sind, oder man läßt sie auf das rohe Reaktionsgemisch einwirken, oder man gibt die Ammoniakderivv. bei der Herst. der Cellulosexanthogenatfettsäuren vor, während oder nach dem Zusatz der Halogenfettsäuren zu; die Prodd. können durch Füllen mit Säuren oder sauren Salzen abgeschieden werden, sie sind unl. in W., Ä., A., l. in verd. Alkalien oder wss. NH<sub>3</sub>, Pyridin, Anilin, Chlorhydrinen; die Lsgg. können zur Herst. von Kunstfäden, Filmen usw. dienen. (E. P. 231801 vom 22/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 4/4. 1924.)

FRANZ.

**Actualite Illustrée, Soc. Anon**, Paris, *Druckplatten*. Man stellt aus einer erwärmten weichen plast. M., wie *Celluloseacetat*, eine Matrize her, zur Herst. der Stereotypplatte verwendet man eine plast. M., die bei einer niedrigeren Temp. erweicht als die Matrize; in die Stereotypplatte kann Metalldraht usw. eingebettet werden. (E. P. 234140 vom 19/5. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Prior. 19/5. 1924.)

FRANZ.

**Ioco Rubber & Waterproofing Company, Limited, W. H. Nuttall und G. W. James**, Glasgow, *Schichtenweise zusammengesetzte Massen*. Schichten aus Gewebe, Papier, Asbest, Holz, Leder, Kautschuk, Metallen werden mit Hilfe von Harzen, Öllacken, vereinigt, u. der erhaltene Gegenstand mit Papier, Baumwolle usw., die mit farbigen Mustern versehen sein können, überzogen. (E. P. 234159 vom 23/1. 1924, ausg. 18/6. 1925.)

FRANZ.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**D. J. W. Kreulen**, *Ein Beitrag zur Geschichte der festen Brennstoffe*. Angaben über den Gebrauch von Brennstoffen in der Zeit vor Chr. Geb., z. B. bei den Chinesen zum Porzellanbrennen, in den Sprüchen Salomos (Holzkohle), bei Theophrastus usw., bis zur Erfindung der Dampfmaschine durch WATT u. der Herst. von Briketts etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts. (Het Gas 45. 273—76. Rotterdam, Laboratorium voor Brandstoof-en olieonderzoek „Glückauf“). WOLFFRAM.

**D. Stavorinus**, *Die Reinigung von Steinkohle durch Schaumflotation*. Beschreibung der bisher üblichen Kohlenwäusche, der Entw. des Verf. der Schaumflotation u. ausführliche Schilderung der Apparatur u. Arbeitsweise nach ELMORE-DIEHL auf Grund der Angaben von KOPPERS. (Het Gas 45. 266—70. Amsterdam, Westergasfabrick.)

WOLFFRAM.

**R. Lessing**, *Der Einfluß von Aschenbestandteilen auf den Verkokungsvorgang*. Vf. behandelt ausführlich zunächst den Einfluß des Aschengehalts der Kohle, lediglich als Ballast oder Verdünnungsmittel betrachtet, wodurch ein Mehraufwand von ca. 10% an Massenförderung, in Betrieb zu haltender Öfen u. an Arbeitslohn bedingt wird, den Gehalt der mechan. trennbaren Kohlenbestandteile, die erhöhten Abrieb u. damit wesentlich höheren Grusanfall mit sich bringende Verminderung der Kokshärte, die Red. des festen C im Feuer, den Mehraufwand an Brennstoff u. Kalkstein in Schmelzöfen, die Verminderung der Verbrennungstemp. wie der absol. Wärmemenge u. der Verbrennlichkeit des Koks. Ferner wird die Einw. der einzelnen Aschenbestandteile, insbesondere der Pyrite, die katalyt. Wrkg. der Mineralanteile, der schädigende Einfluß auf die Wände der Verkokungskammern, bei Schmelzprozessen usw. besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 345 bis 350; Gas Journ. 171. 541—43.)

WOLFFRAM.

**R. A. Mott** und **R. Wigginton**, *Die Beheizung von Koksöfen*. Die fortschreitende Entw. hat die frühere Beheizung der Ofenkammern mittelst horizontaler Heizkanäle ohne Vorwärmung der Verbrennungsluft fast vollständig zugunsten der vertikalen Anordnung verdrängt, wobei die Kanäle in regelmäßigem Wechsel von den h. Verbrennungsgasen u. der zugeführten Luft durchströmt werden. Bei dieser regenerativen Bauart wird die fühlbare Wärme der Verbrennungsgase weitgehend ausgenutzt, die Flammentemp. erhöht u. auf diese Weise eine erhebliche Ersparnis an Heizgas erzielt. Die Einzelheiten u. die mehr oder weniger günstige Anlage dieser neuen Beheizung bei den verschiedenen Ofenbauarten werden ausführlich erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 350—54. Department of Fuel Technology, The University, Sheffield.) WOLFFRAM.

**William A. Bone**, *Die Zusammensetzung der Kohle*. Verss. zur Aufklärung des Entstehens u. des Aufbaues der Kohlensubstanz an Hand von Proben aus Kohlenlagern, welche die verschiedensten Entwicklungsstufen, von Lignit u. Braunkohle bis zum Anthracit aufweisen, insbesondere der austral. Maryvale-Morwellbohrung im Staate Victoria. Die Verss. erstreckten sich auf die Zerlegung durch Erhitzen u. die Extraktion mit Pyridin-Chlf. sowie mit Bzn. unter Druck, letztere erschien an vorteilhaftesten. Vf. kritisiert die Bezeichnung der Kohlenarten nach ihrem Aussehen (Glanz-, Mattkohle) u. den einzelnen mechan. (Fusain, Durain, Clarain, Vitrain) oder durch Extraktion trennbaren Bestandteilen u. warnt, besonders in der Diskussion, vor übereilter Festlegung, ehe unsere Kenntnis vervollkommnet ist, etwa mit griech. Buchstaben, die in der Chemie wie in der Physik wesentlich andere Bedeutung besitzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 291—299.) WOLFFRAM.

**Franz Bössner**, *Über Kohlen- und Koks-Normung*. Anregung zur Aufstellung von Normen für Gaskohle u. Koks sowie Festsetzung geeigneter Prüfungsmethoden. (Gas- u. Wasserfach 68. 507—8. Gaswerk Wien-Simmering.) WOLFFRAM.

**M. Kusnetzow**, *Zur Frage über die Natur der Steinkohle*. II. *Die Ungesättigkeit der Kohle*. (I. vgl. Mitt. der Ingenieure von Süd-Rußland [russ.] 1919.) Um die Ungesättigkeit der Kohle zu ermitteln, wurde ihre Jodzahl bestimmt. Das Ergebnis hängt — abgesehen von der Beschaffenheit der Kohle — vom jodhaltigen Reagenz, vom Lösungsm., von der relativen Menge der Kohle u. des Reagenz u. von der Reaktionsdauer ab. So beträgt die Jodzahl einer zermahleneu u. bei 100° getrockneten Kohle, wenn auf 1 g Kohle 15 ccm CCl<sub>4</sub> u. 25 ccm Hüblscher Lsg. genommen werden, nach 1 Tage 14,1, nach 22 Tagen 42,8; wird die Hüblsche Lsg. durch die Wijssche (20 g Chlorjod in 1 l Eg.) ersetzt, so beträgt die Jodzahl nach 1 Stde. 11,7, nach 20 Stdn. 27,2, nach 15 Tagen 40,9; wirkt auf 1 g Kohle 40 ccm einer 0,1-n. Lsg. von Chlorjod in CCl<sub>4</sub>, so beträgt die Jodzahl nach 1 Stde. Einw. 21,0, nach 1 Tage 27,7. Werden in die letztere Lsg. statt 1 g nur 0,5 bzw. 0,1 g Kohle eingetragen, so ergibt sich die Jodzahl in 24 Stdn. zu 55,7 bzw. 205,0. Ähnliche Zunahme der Jodzahl bei Abnahme der relativen Kohlemenge wird auch in anderen Jodlsgg. beobachtet. — Durch Messung der HJ in der Lsg. wurde die Menge des auf Substitution verbrauchten Jods bestimmt. Sie ist am geringsten bei Verwendung der Wijsschen Lsg., die also bei Analysen zu gebrauchen ist. Mit ihren Angaben stimmt auch die von der Kohle bei 120° aufgenommene Sauerstoffmenge überein. Auf 0,1 g Kohle ist 15 ccm CCl<sub>4</sub> u. 25 ccm Wijsscher Lsg. zu nehmen. Die Reaktionsdauer: 15 Tage. — Nach diesem Verf. wurden 13 Kohlesorten untersucht, die Jodzahlen von 15,3 (Anthrazit) bis 160 (Gaskohle) ergaben. (Journ. chimique de l'Ukraine 1. Techn. Teil. 65—83. [russ.]; Metallbörse 15. 2164 bis 2165.) BIKERMAN.

**M. Naphtali**, *Die Verölung der Kohle*. Übersicht über die Arbeiten von BERGIUS u. ihre industrielle Auswertung. Der Ausdruck „Verölung“ stellt den Sachverhalt klarer dar, während „Verflüssigung“ von LUMMER für den reinen C

gebraucht wurde. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 198—200.) HELLER.

**Frederick Greenbaum**, *Calciumsalze der Tieftemperaturteerphenole*. Zur Herst. der *Calciumphenolate* erwies sich die doppelte Umsetzung der Natriumphenolate mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als ungeeignet. Beim Erhitzen der Phenole mit Kalkmilch erhält man Prodd. mit niedrigem Gehalt. Mit  $\text{CaCl}_2$  in Verb. mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wurden die Ausbeuten erhöht. In wss. Lsg. ist die Ausbeute besser als in alkohol. Ein Gemisch von 55% Calciumphenolaten u. 45%  $\text{CaO}$  erwies sich als unwirksam gegen *Boll Weevil*. (Chem.-Ztg. 49. 754. Philadelphia.) JUNG.

**J. E. Hackford**, *Gaserzeugung aus schweren Heizölen durch unvollkommene Verbrennung*. Zusammenstellung des Schrifttums über Ölgaserzeugung, Erörterung der Schwierigkeiten u. Unvollkommenheiten bei derartigen Anlagen unter eingehender Begründung ihrer Ursachen. Beschreibung einer Versuchsanlage, welche alle Nachteile vermeidet, fortlaufend ein nicht nur mit Generatorgas, sondern auch mit Stadtgas gleichwertiges Gas von beständigem Heizwert erzeugt u. demnächst in großen ausgeführt werden soll. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 299—305.) WO.

**J. Salkind**, *Bleitetraäthyl und seine Verwendung in Explosionsmotoren*. Zusammenfassender Bericht. (Neftjanoe i slancevoc Chozjajstvo 8. 950—52.) BRK.

**Xavier Lafargue**, *Die industrielle Gewinnung von absolutem Alkohol*. Übersicht über die in Frankreich gebräuchlichen Verf. zur Herst. von A. über 99,5%. Dieser wird als *Motoren Brennstoff* verwendet, da nur absol. A. sich bei jeder Temp. u. in allen Verhältnissen mit anderen Treibmitteln mischt. (La Nature 1925. 154—57.) BEHRLE.

**F. C. Wirtz**, *Mitteilung des Reichsinstituts für Brennstoffwirtschaft*. Beschreibung eines Aspirators zur Entnahme genauer Durchschnittsproben von Gasen auch aus unter Saugung stehenden Leitungen u. Aufbewahrung der Muster ohne Veränderung ihrer Zus. (Het Gas 45. 263—66.) WOLFFRAM.

**General Petroleum Corporation**, Californien, übert. von: **Paul W. Prutzman**, Los Angeles, Californien, *Entfärben und Stabilisieren von Ölen*. Das zu reinigende Öl wird mit einem gepulverten festen Adsorptionsstoff gemischt, die Mischung wird in einem geschlossenen Gefäß auf eine Temp. erhitzt, bei der das Öl sich merklich zersetzt. Die h. Mischung wird mit Dampf behandelt u. schließlich der Adsorptionsstoff abgetrennt. (A. P. 1547 682 vom 19/4. 1921, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

**J. H. Brégeat**, Paris, *Herabsetzung der Verdampfungsgeschwindigkeit leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe*. (E. P. 230311 vom 9/5. 1924, ausg. 2/4. 1925. — C. 1925. I. 454 [D. R. P. 405 534].) OELKER.

**Louis Florimond Blaringhem**, Paris, *Imprägnieren von Holz*. Man behandelt lebende oder frisch gefällte Bäume mit Alkalidichromatlgg., denen gegebenenfalls Alkalichloride oder -fluoride, bezw. Farbstofflgg. zugesetzt werden können. — Das Verf. bezweckt eine Koagulierung des Zellinhaltes der Hölzer, wie Eiweißstoffe oder reduzierender Zucker. Die Imprägnierlgg. können nach den üblichen Methoden, z. B. durch Injektion, den Hölzern einverleibt werden. Durch die Behandlung wird einerseits die mechan. Widerstandsfähigkeit des Holzes wesentlich erhöht, andererseits erfordert die Dämpfung etwa die halbe Zeit u. liefert nicht deformierbare Bretter. Will man biegsame Hölzer gewinnen, so imprägniert man zunächst mit Dichromatlgg., zerlegt das Holz in dünne Blätter u. behandelt mit Alkalichlorid- oder -fluoridlgg. nach. Das gebogene Holz behält dann dauernd seine Gestalt bei. Der Zusatz von Farbstofflgg. erfolgt zwecks Beeinflussung der Färbung der Hölzer. (F. P. 561927 vom 8/2. 1923, ausg. 30/10. 1923.) SCHOTTL.