

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band III.

Nr. 11.

12. September.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. W. Scharwin, *Alexander Andreewitsch Colley*. Nachruf für den Entdecker der Pentacetylglucose. 1840 in Moskau geboren, war er 1877—1903 Professor an der Moskauer Techn. Hochschule u. starb daselbst am 2. Okt. 1916. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 113—19. 1917.)
BIKERMAN.

Paul Julius und Max A. Kunz, *Berichtigung zum Nachruf auf René Bohn*. Nachträgliche Notiz (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. Abt. A. 16; C. 1923. I. 713). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1801.)
LINDENBAUM.

S. N. Reformatski, *N. A. Bunge*. Geschichtliche Mitteilung über das Leben u. die Arbeiten des am 3/12. 1842 geborenen u. am 31/12. 1914 gestorbenen Gelehrten der Kais. Univ. Kiew. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 373—410. 1916. Petrograd.)
OEHRN.

S. Danilow, *Henrich Carlowitsch Girens*. Chemiker der Torpedowerkstatt in Kronstadt, starb bei einer Explosion am 7. April 1916. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 119—22. 1917.)
BIKERMAN.

Arthur J. Chapman, *Robert George Grimwood* † 24. 12. 1922. Nachruf. Würdigung seiner wissenschaftlichen u. prakt. Tätigkeit als öffentlicher Chemiker. (Analyst 48. 102—3.)
RÜHLE.

J. Beckenkamp, *Atomanordnung der kristallisierten Elemente*. Vf. versucht die Feinstruktur der Elemente auf die vereinigte Wrkg. von Kern u. Valenzelektron zurückzuführen. Der Kern hat das Bestreben, die Atomschwerpunkte tetraedrisch anzuordnen (flächenzentriert regulär, hexagonal dichtest gepackt). Die Verbindungsstrecke eines Valenzelektrons mit dem Kern ist elektr. polar, die Normale zur Elektronenbahn magnet. polar. Ein Valenzelektron zwischen zwei Kernen wirkt anziehend, zwei Valenzelektronen zwischen zwei Kernen abstoßend. Überwiegt die Kernwrkg., dann erfolgt die Atomanordnung zu einem flächenzentrierten Gitter (*Au*), überwiegt die elektrostat. Wrkg., dann wechselt die Atomanordnung von Gruppe zu Gruppe je nach der Valenzzahl, z. B. raumzentriert (Alkalien), hexagonal dichtest gepackt (Be), flächenzentriert (Al), Diamanttypus (Diamant). Die magnet. Polarität sucht die in ihre Richtung fallenden Netzlinsen möglichst dicht zu besetzen. (Naturwissenschaften 11. 667. Würzburg)
BECKER.

Heinrich Teudt, *Erklärung des Wasserstoffatoms ohne planetenartige Kreisbewegung*. Die hypothet. Kreisbewegung der Elektronen steht mit der Elektrodynamik in Widerspruch. Die Einstellung der Elektronen in bestimmten Entfernungen zu ihren Atomkernen ist in folgender Weise erklärbar. Da die Anziehungs- u. Abstoßungskräfte nach allen Richtungen gestrahlt werden, kann nur ein kleiner Teil geradlinig zum Elektron gelangen; die übrigen müssen Biegungen machen. Die Annahme begrenzter Biegefähigkeit führt zu einem Atom, das abgesehen von der Forderung einer dauernden Kreisbewegung in strahlungsfreien Bahnen dem Bohrschen Atommodell entspricht. Es braucht nicht mehr angenommen zu werden, daß die Strahlungsenergie als solche in Quanten ausgestrahlt wird. Die Quantenbereiche entstehen dadurch, daß die elektrischen Elementareinheiten ihre Anziehungs- u. Abstoßungskräfte nicht von allen Stellen ihrer Oberfläche ausstrahlen, sondern von einzelnen, entsprechend verteilten Stellen. Diese Erklärung

führt dazu, daß die Elektronen sich immer an der Grenze eines Quantenbereichs in einiger Entfernung von ihrem Atomkern einstellen müssen. (Ztschr. f. Sauerst. u. Stickst.-Ind. 15. 25—28.)
JUNG.

B. N. Mentschutkin, *Über die chemischen Elemente*. Kurze Zusammenfassung der neuesten Entw. der Lehre von den Atomen u. Elementen u. experimentellen Arbeiten von MOSELEY, ASTON u. RÜTHERFORD. (Techn.-Wirtschaftl. Nachrichten [Russisch] 1922. 157—63.)
RABINOWITSCH.

Die Vierwertigkeitstheorie von Adolf Meyer, Valparaiso. Kurze Wiedergabe einer neuen Theorie (vgl. MEYER, Química práctica) der Wertigkeit der Elemente, die in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden kann: 1. Die Elemente ordnen sich zu Gruppen und Reihen nach ihrem elektronegativen und elektropositiven Charakter, Verwandtschaft u. At.-Gew. 2. Die Atome aller Elemente sind ursprünglich vierwertig. 3. Die Vierwertigkeit wird abgesättigt durch Atom- u. Molekularverbb., deren Summe immer vier ist. 4. Diese Bindungen können von der einen in die andere übergehen, je nach Temp. u. Aggregatzustand. 5. Jedes Atom ist mit einem anderen nur einfach gebunden. — Die Vierwertigkeit wird mit dem geometr. Gesetz begründet: „Wenn Kugeln freischwebend in gleichen Abständen in Raum verteilt sind, ergeben diese durch Linien verbunden, immer zu 4 ein Tetraeder. Die 4 Verbindungspunkte entsprechen den 4 Kardinalpunkten. Diese sind die 4 Berührungspunkte eines in einer Kugel eingeschlossenen Tetraeders. Alle zwei- u. mehrfachen Bindungen sind auf Molekularverbb. zurückzuführen. Aus der von MEYER gegebenen Gruppierung soll die Verwandtschaft von B, Si, N und C deutlich hervorgehen. Die Theorie wird an N-Verbb. erörtert und eine neue Nomenklatur vorgeschlagen. Zur plast. Darst. benutzte MEYER Wachskugeln (mit 10% Vaseline) und Drahtstücke, die am Ende breitgeschlagen waren. (Chem.-Ztg. 47. 645—46.)
JUNG.

A. Uspenski, *Zur Frage der Raumverteilung der Valenzen von dreiwertigem Stickstoff mit Berücksichtigung der allgemeinen Theorie der Molekularassymetrie und der optischen Aktivität*. Eine Übersicht über den gegenwärtigen Zustand der genannten Frage. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 288—95. 1919. Moskau.)
BIX.

A. F. Gerassimow, *Über fehlerhafte Auslegung der Kinetik chemischer Reaktionen*. Vf. weist auf einen in der russ. Fachliteratur häufig bei der Anwendung der Gleichung der *Reaktionsgeschwindigkeit* vorkommenden Fehler hin. Bei konstantem Vol. kommt nur I. in Betracht, bei wechselndem nur II.

$$-\frac{1}{V} \frac{d(A-x)}{dt} = K \frac{A-x}{V} \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = K(A-x) \quad (I)$$

$$\frac{dx}{dt} = (A-x) \left(K - \frac{1}{V} \frac{dv}{dt} \right) \quad (II)$$

(K = Konstante, V = Vol., A = in der Rk. teilnehmende Moleküle, x = die nach Zeit t in Rk. eingetretenen Moleküle.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 456—57. 1916. Kasan.)
OEHRN.

Richard Lorenz und W. Herz, *Raumerfüllung und Brechungsindex*. Vf. haben die *Raumerfüllungszahlen* ψ aus den Brechungsquotienten verschiedener Fll. (Tabelle) berechnet, um damit die Giltigkeit der Clausius-Mosottischen Formel für das wahre Vol. eines Mols zu prüfen. ψ ist mit Φ , der Summe der Volume aller einzelnen Molekeln, verbunden durch die Gleichung: $\Phi/M : d = \psi$. Die mit der Clausius-Mosottischen Formel gefundenen Raumerfüllungszahlen weichen nicht wesentlich von denen mit ψ beim absol. Nullpunkt und beim Kp. errechneten ab. Auch bei der Nachprüfung an CO_2 , H_2 , Chlormethyl und Äthylen mußte die Übereinstimmung der Φ -Werte nach der Clausius-Mosottischen Formel und nach der inneren Reibung als äußerst zufriedenstellend bezeichnet werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 205—08. Frankfurt a. M., Univ. u. Breslau, Univ.)
JUNG.

W. Herz, *Zur Kenntnis der Oberflächenspannung.* (Vgl. LORENZ u. HERZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 320; C. 1922. III. 2.) Unter Zugrundelegung der Gleichung von EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDS $\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} \gamma = K(T_K - 6 - T)$ u. der sich daraus ergebenden Gleichung für die Oberflächenspannung γ_0 beim absol.

Nullpunkt $\gamma_0 = \frac{K(T_K - 6)}{(M : d_0)^{2/3}}$ hat Vf. für 26 organ. Verbb. d_0 nach dem Verf. von LORENZ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 94. 240; C. 1916. I. 1109) berechnet u. die angenäherte Konstanz des Quotienten $\gamma_0 : \gamma_s$ ($\gamma_s =$ Oberflächenspannung bei den Kpp.) nachgewiesen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 265–66. Breslau.) DEHN.

J. A. Verhoeff, *Oberflächen- und Grenzflächenspannungen.* Zu dem Ausführungen von CARRIÈRE (Chem. Weekblad 20. 206; C. 1923. III. 422) über *Seifenlsgg.* wird vor zu weitgehender Anwendung von in der Literatur angegebenen oder selbst gefundenen Werten für Oberflächen- oder Grenzflächenspannungen gewarnt. Die Spannungen müssen entweder in Dyn/cm oder in Erg/qcm (nicht in Dyn/qcm) ausgedrückt werden. (Chem. Weekblad 20. 255–56.) GROSZFELD.

J. F. Carrière, *Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von Seifenlösungen.* Erweiterung auf die Bemerkungen von VERHOEFF (vorst. Ref.). (Chem. Weekblad 20. 256. Delft.) GROSZFELD.

M. Lewalt-Jeserski, *Über den osmotischen Druck.* I.—III. Für wss. Lsgg. wird die Beziehung aufgestellt: Der osmot. Druck in Atm. = $11,9 \times$ Gefrierpunktniedrigung in Celsiusgrad. Die Gleichung gilt auch für Elektrolyte u. für solche Konz., wo die Gesetze der verd. Lsgg. schon unanwendbar sind. Nach VAN T'HOFF soll der Koeffizient 12,04 Atm./Grad betragen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 231–44. 1919.) BIKERMAN.

C. van der Hoeven, *Über Adsorptionsverdrängung. Ein Beitrag zur praktischen Anwendung der Adsorptionslehre.* (Collegium 1923. 159–62. — C. 1923. I. 274.) LAUFFMANN.

Frank Howell Pollard, *Die Absorption von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch platinierter Asbest.* Die von BANCROFT (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 83; C. 1921. III. 182. Journ. Physical Chem. 21. 734; C. 1921. III. 925) geäußerte Ansicht, daß die Wrkg. der Katalysatorengehalte auf ihrer selektiven Absorption durch den Katalysator beruhe, wurde experimentell geprüft. CO und H₂, sowie Gemische der beiden Gase wurden bei 0° und bei Drucken bis aufwärts zu einer Atmosphäre der Adsorption durch platinierter Asbest unterworfen und die Adsorptionsisothermen aufgenommen. Dies wurde dadurch erschwert, daß kleine Mengen von Verunreinigungen (dem Hahnfett entstammend) das Adsorptionsvermögen des Pt sehr beeinträchtigen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß aus diesem Grund alle bisherigen Adsorptionsmessungen am Pt unzuverlässig sind, soweit nicht peinlich darauf geachtet worden ist, daß das untersuchte Gas von allen Verunreinigungen befreit wurde. Der Adsorptionsvorgang ist umkehrbar, vorausgesetzt, daß er bis zum Eintritt des völligen Gleichgewichts stattfindet. Das adsorbierte Gas kann durch fortgesetztes Abspumpen bei 0° wieder vollständig entfernt werden. Für die B. bestimmter fester Verbb. des CO und des H₂ mit dem Pt bei 0° wurden keine Anzeichen gefunden. Bei Vermeidung aller Verunreinigungen vermag platinierter Asbest das 200-fache seines Vol. an H₂, das 300-fache an CO bei 0° und Atmosphärendruck zu adsorbieren. Läßt man zu dem im Gleichgewicht befindlichen System H₂-platinierter Asbest CO treten, so wird der vom Pt adsorbierte H₂ vollständig durch CO ersetzt, wodurch die Ansicht von BANCROFT bestätigt wird. Daß frühere Beobachter einen kleineren Adsorptionskoeffizienten für den H₂ gefunden haben, rührt zum Teil daher, daß der von ihnen benutzte H₂ nicht mit der gleichen Sorgfalt rein erhalten würde, zum Teil kann es aber daher kommen, daß das Ad-

sorptionsvermögen des von ihnen benutzten Pt-mohrs geringer ist als dasjenige des platinieren Asbestes. (Journ. Physical. Chem. 27. 356—75. Cornell Univ.) BÖTTGER.

B. Moore und F. S. Sinnatt, *Die Adsorption von Feuchtigkeit durch Kohle (und andere Brennstoffe)*. Teil I. *Feuchtigkeit der Luft und Wassergehalt der Kohle*. Vf. zeigen an den aufgestellten Kurven, daß frisch getrocknete Kohle (3 g 1 Stde. bei 105° getrocknet, dann im H₂SO₄-Exsiccator erkalten gelassen) in den ersten 24 Stdn. rasch an Gewicht zunimmt durch Sättigung mit O₂ u. anderen Gasen, unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Dann läuft die Kurve des absol. Gewichtes der Kohle parallel dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Die prozentuale Gewichtszunahme der Kohle u. die prozentuale Feuchtigkeitszunahme der Luft sind gerade Linien mit für jede Kohlensorte spezif. Neigung gegen die X-Achse (% Feuchtigkeit). Vf. schließen aus den Verss. auf den verschieden kolloidalen Charakter der Kohlensorten. (Journ. Chem. Soc. London 123. 275—79. Technol. Inst. Manchester.)

RASZFELD.

Raphael Ed. Liesegang und Manjiro Watanabe, *Capillarversuche mit Kaolin*. Ähnlich wie auf Filtrierpapier werden Capillarverss. auf getrocknetem dünnem Kaolinbrei angestellt. (Sprechsaal 56. 56. Univ. Frankfurt a. M.) WECKE.

A. W. Dumanski und B. K. Tarassow, *Die Formel von A. Einstein $\eta/\eta_0 = 1 + 2,5 \varphi$ und die Viscosität der Tanninlösungen*. Die Formel (vgl. Ann. der Physik [4] 34. 591; C. 1911. I. 1101) wurde auf die Viscosität von Tanninlsg. (0,25 g/ccm Lsg. — 0,0010 g/ccm) angewandt. Das spezif. Vol. des Gelösten $\varphi_1 = \varphi/c$ (c = Konz.) wächst mit der Konzentrationszunahme u. übertrifft bei allen Konz. das spezif. Vol. des festen Tannins. Die Abhängigkeit von der Konz. ist geringer bei höheren Tempp. Die Gleichung $\eta/\eta_0 (1 + kc^2) = 1 + 2,5 c \varphi_1$ stimmt mit den Messungen überein. k u. φ_1 sind Temperatur-, aber nicht Konzentrationsfunktionen:

	20°	40°	60°	80°
φ_1	1,0	1,0	0,94	0,74
k	9,7	6,2	5,4	5,1

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 186—92. 1917. Landwirtsch. Inst. Woronesh.) BIK.

Arthur E. Hill, *Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten ineinander*. I. *Die gegenseitige Löslichkeit von Äthyläther und Wasser*. II. *Die Löslichkeit von Wasser in Benzol*. Vf. teilt die Verf. zur Best. der gegenseitigen Löslichkeit von Fl. ineinander vom Standpunkt der Phasenregel ein in thermostatische, plethostat. u. barostat. Methoden. Bei der thermostat. Methode werden Zus. u. Druck der fl. Phasen bei einer bestimmten Temp. festgestellt. Die Methode, welche von genau bekannten Mengen zweier Fl. ausgeht u. die Temp. verändert, bis eben Trübung auftritt oder verschwindet, nennt Vf. plethostat. Bei der barostat. Methode sollen die Verss. bei konstantem Druck vorgenommen werden. — Zur Best. der Löslichkeit von *A.* u. *W.* ineinander gibt Vf. ein Verf. an, das auf einer einfachen Anwendung der Phasenregel auf die Voll., die beim Mischen der 2 Fl. in 2 verschiedenen Gewichtsverhältnissen bei 2 Verss. bei derselben Temp. erhalten werden, beruht. Es seien m u. m' die Gewichtsmengen der ersten Komponente in den beiden Verss., x sei ihre Konz. in g/ccm beim Gleichgewicht in der oberen Phase, y ihre Konz. in der unteren Phase bei beiden Verss. Sind nun die Voll. der oberen Phase a u. a' u. die Voll. der unteren Phase b u. b' , so ist $ax + by = m$ u. $a'x + b'y = m'$; hieraus erhält man die Konz. der ersten Komponente in jeder Phase, angegeben in g/ccm. Setzt man in die Gleichung für m u. m' die Gewichtsmengen n u. n' der 2. Phase, so läßt sich ihre Konz. in jeder Phase berechnen. Addiert man das Gewicht jeder Komponente, die in 1 ccm einer gegebenen Phase vorhanden ist, so hat man das Gewicht je ccm, also die Dichte, u. daraus folgt die Zus. in % des Gewichts. Um genaue Messungen zu erhalten, verwenden Vf.

besondere im Original abgebildete Meßgefäße. Vorvers. kann man mit graduierten Zylindern vornehmen. In dieser Weise hat Vf. die gegenseitige Löslichkeit von \ddot{A} . u. W . ineinander bei Temp. von $-3,83^\circ$ bis $+30^\circ$ bestimmt. Die Löslichkeit von W . in \ddot{A} . ist gering (etwa 1%); sie nimmt mit der Temp. langsam zu. Die Löslichkeit von \ddot{A} . in W . nimmt mit steigender Temp. (bis 30°) ab. — Die Löslichkeit von W . in Bzl . bestimmt nach einer neuen thermostat. Methode, die darauf beruht, daß die Löslichkeit des Silberperchlorats in organ. Lösungsm. durch die Ggw. von Spuren W . stark erhöht wird. Man erhält die Löslichkeit aus einer Kurve, die man bei einer bestimmten Temp. aus der Löslichkeit des Salzes in einer org. Fl., die wechselnde, genau bekannte Mengen W . enthält, festgelegt hat. Vf. hat die Löslichkeit von W . in Bzl . bestimmt bei Temp. von $5,4$ bis $69,5^\circ$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1143—55. New York.)

SONN.

F. W. Tiebackx, *Einige Bemerkungen über Emulsoide*. Gegen die Auffassung von W . OSTWALD, daß bei Emulsoiden die disperse Phase fl., bei *Suspensoiden* fest sei, spricht, daß man dann die von Natur stabilen Kolloide wie Gelatine, Gummi usw. in derselben Klasse unterbringen muß, wie z. B. Ölemulsionen, die ihre Stabilität nur dem Zusatz von Gummi zu verdanken haben. Zweifelhaft ist hierbei ferner die Klassifizierung von *Myrrhen-* oder *Mastix-Emulsionen* in W . Besser betrachtet man Emulsoide als stabil, Suspensioide als labil, oder besser als weniger stabil. Entgegen DE JONG hält Vf. Emulsoide für einfacher als Suspensioide. Sowohl *Hämoglobin* wie *Dextrin*, *Kongorot* u. *Arabinsäure* (vgl. Pharm. Weekblad 59. 1014; C. 1923. I. 99) befinden sich wahrscheinlich als einfaches Molekül in Lsg. Ferner zeigen Emulsoide die Neigung beim Verdünnen in wahre Lsg. überzugehen. Die Hydratation kann zwar sicher zur Stabilität beitragen, aber nicht immer (z. B. Tannin oder Seifen + A.). Plausibler ist es, den Übergang von Emulsoiden in Suspensioide als gepaart mit der B. größerer Komplexe aufzufassen. Bei Dialyse von $FeCl_3$ -Lsg. bildet sich $[nFe(OH)_3]HCl$; je mehr HCl verschwindet, desto größer wird der Komplex $[nFe(OH)_3]$ bis das Kolloid schließlich ausflokt. (Pharm. Weekblad 60. 76—77.)

GROSZFIELD.

F. W. Tiebackx, *Einige Bemerkungen über Kolloide im allgemeinen*. Weil das Wesen der Lsg. noch unbekannt ist, läßt sich zwischen wahrer u. kolloider Lsg. noch keine scharfe Grenze ziehen. Lediglich Verteilung in Moleküle ist noch keine Lsg., weil dann B. eines Nd. undenkbar wäre. Bei der Lsg. geht der Stoff entweder Molekül für Molekül in Lsg. oder es bleiben einzelne Moleküle als Kern an einem lösenden Molekül haften (z. B. 100 mol SnO_2 + 1 mol K_2O), wobei also wenigstens für einen Augenblick kolloide Lsg. entsteht. *Schwellung der Gelatine* wird als Lsg., beeinträchtigt durch Kohäsion der hydratisierten Teilchen, aufgefaßt. Emulsoide sind deswegen beständiger als Suspensioide, weil der Hydratation die Lsg. begünstigt; durch Zurückdrängung letzterer, z. B. bei Gelatine u. Gummi mittels A. oder Aceton, tritt Fällung ein. Als Stabilisator (Schutzkolloid) kommt nicht ein Suspensoid, sondern das stabilere Emulsoid in Frage. (Pharm. Weekblad 60. 727—29. Amsterdam.)

GROSZFIELD.

Inanendra Nath Mukherjee und B. Constantine Papaconstantinou, *Eine experimentelle Prüfung von Smoluchowskis Theorie der Kinetik des Koagulationsprozesses*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. 16. 103; C. 1922. I. 842.) Als Prüfungsmethode bewährte sich die Beobachtung des Farbenschlags eines *Goldsoles* bei Zusatz von Elektrolyten. Die damit erhaltenen Resultate waren in Übereinstimmung mit den Gleichungen von SMOLUCHOWSKI. (Philos. Magazine [6.] 44. 305—20. 1922. London, Univ.)

LIESEGANG.

Inanendra Nath Mukherjee, *Die Adsorption der Ionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Weitere Stützen für die Theorie des Vf. (vgl. Trans. Faraday Soc. 16. 103; C. 1922. I. 842), daß die Adsorption der Ionen durch die Atome in den Oberflächen

ein Resultat von deren chem. Affinität ist, was in Übereinstimmung mit den Auffassungen von MICHAELIS u. a. steht. Die Adsorption eines konstituierenden Ions durch einen Nd. kann, wie BRADFORD gezeigt hat, eine Erklärung für die Entstehung rhythm. Fällungen in Gallerten geben. Die Bedeutung dieser Theorie wird ferner an Beispielen aus der Bodenkunde und der negativen Osmose illustriert. (Philos. Magazine [6.] 44. 321—46. 1922. London. Univ.) LIESEGANG.

Sven Bodfors, *Über den absoluten Nullpunkt des elektrischen Potentials.* Hg zeigt gegenüber einer Hg-Lsg. je nach der Konz. negatives oder positives Potential. Fließt durch den Elektrolyten ein Strom, so wird ein Hg-Tropfen zu Anode bzw. Kathode wandern. Im Gegensatz zu CHRISTIANSEN (Ann. der Physik [4] 12. 1073 [1903]) benutzt Vf. nicht einen kontinuierlichen Strom, sondern einzelne Stromstöße von etwa 1 Sek. Dauer, um eine Polarisierung des Tropfens zu vermeiden. Statt des Potentials des Tropfens wurde das einer Hg-Nebenelektrode im selben strömenden Elektrolyten gegen eine Kalomelnormalelektrode gemessen. Als Elektrolyt diente eine 0,1-n. K-Na-Nitratlsg. (86 Mol.-% KNO_3), die zur Erzielung einer definierten $[\text{Hg}^+]$ mit kleinen Mengen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ versetzt u. mit Hg geschüttelt worden war; zu dieser Lsg. wurden dann verschiedene Mengen KCN gefügt. — Der Umkehrpunkt der Bewegungsrichtung des Hg-Tropfens lag bei $-0,40 \pm 0,02$ Volt, d. h. wenn auf dem Tropfen wirklich Ladungsfreiheit (in thermodynam. Sinne) herrschte, sollte die 1-n. Kalomelektrode in absol. Rechnung des Potentials $+0,40$ haben, ein Wert der unterhalb des Ostwald-Paschenschen von $0,56$ Volt liegt. Vf. führt die Differenz auf ein überlagertes Adsorptionspotential zurück. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 121—23. Drontheim, Techn. Hochschule.) REGLIN.

Henry J. S. Sand, *Über Anomalie starker Elektrolyten mit spezieller Bezugnahme auf die Theorien von J. C. Ghosh.* Eine krit. Studie über die Ghoshschen Theorien u. Hypothesen. Vf. schließt, daß die Hypothese eines gleichförmigen Dielektricum fallen zu lassen ist. (Philos. Magazine [6.] 45. 129—44. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) K. WOLF.

E. Linde, *Zur Frage um die elektrolytische Dissoziation des Wassers in Salzlösungen.* Die Viscositäten wss. Lsgg. von LiCl u. CaCl_2 werden gemessen:

LiCl	$\left\{ \begin{array}{l} p \text{ (Gew.-%)} \\ \eta \text{ (Visc.)} \end{array} \right.$	6,40	12,8	19,9	30,2	34,2	40,2	44,8
Temp. 25°		1,269	1,581	2,110	3,809	5,124	9,468	15,97
CaCl_2	$\left\{ \begin{array}{l} p \\ \eta \end{array} \right.$	5,36	12,50	18,29	23,37	29,89	32,40	36,38
Temp. 25°		1,19	1,48	1,80	2,22	3,25	3,93	5,64
							8,50	14,72

Das Prod. aus Leitfähigkeit u. Viscosität nimmt als Funktion des prozent. Gehaltes stetig mit der Konz. zu. Wegen seines regelmäßigen, bei LiCl bis etwa 30% sogar geradlinigen Verlaufs ist es, mit der Viscositätenkurve kombiniert, zur Interpolation von Leitfähigkeiten sehr geeignet. Als proportional diesem Prod. wird der Ionengehalt der Salzlsgg. angenommen u. daraus das Flüssigkeitspotential zwischen Lsgg. verschiedener Konz. berechnet. Mit dieser Größe werden die von PALMAER u. MELANDER (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 418; C. 1915. II. 937) gemessenen EKK. zwischen H_2 -Elektroden in wss. Salzlsgg. verschiedener Konz., die vom Vf. in einigen Vers. bestätigt werden, korrigiert. Aus den korrigierten Werten werden die Verhältnisse der $[\text{H}^+]$ ($= a$) in den Lsgg. berechnet, wie sie sich unter Voraussetzung der Gültigkeit der Nernstschen Formel ergeben:

LiCl	$\left\{ \begin{array}{l} n \\ a \end{array} \right.$	1,5	1,8	3,0	5,7	7,2	11,4	11,8	12,0
		1	1	1,5	1,7	18	13	139	180
CaCl_2	$\left\{ \begin{array}{l} n \\ a \end{array} \right.$	0,65	1,50	2,18	2,50	4,00	5,07	10,0	
		1	4,2	15	11	87	155	690	

(Ztschr. f. Elektrochem. 29. 163—68. Stockholm.)

REGLIN.

A. Frumkin, *Bewegungen von Quecksilbertropfen unter der Wirkung eines elektrischen Stromes.* In eine mit einer Kalomelzentrornormalelektrode verbundene

Zelle wurden zwei Pt-Platten, eine amalgamierte Pt-Elektrode u. das Ende einer mit Hg gefüllten Bürette eingetaucht, die Zelle mit einer KCN-Lsg. (0,01 n.) in H₂-Atmosphäre beschickt. Nun wurde durch Zusatz von HgCl₂ die EMK. der Kette Kalomelektrode-Amalgamelektrode so lange verändert, bis ein aus der Bürette fallender Hg-Tropfen sich in dem zwischen den Pt-Platten erzeugten elektr. Felde nicht verschiebt. Ist nun das Potential an der Grenze Tropfen-Lsg. Null, so liefert die EMK. der genannten Kette den Absolutwert des Potentials der 0,01-n. Kalomel-elektrode. Er wurde zu 0,640 Volt gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 207–10. 1917. Odessa.)

BIKERMAN.

B. Lorenz und A. Landé, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen*. Nr. 28. *Zur Theorie der Ermittlung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte*. (27. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 59; C. 1923. I. 1105.) Vff. zeigen, daß die empirisch gefundenen Gleichungen:

$$\frac{1 - \alpha_K}{1 - y_{CV}} = \text{konst.}; \quad \frac{1 - \alpha_{Na}}{1 - y_{CV}} = \text{konst. u.} \quad \frac{1 - \alpha_{Na}}{1 - \alpha_K} = \text{konst.}$$

(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 209; C. 1921. III. 1182) aus der Theorie von P. HERTZ hergeleitet werden können u. somit allgemein gültig sind. Für alle

Konz. gilt $\frac{1 - \alpha}{1 - y} = \frac{G'}{G''} = \text{konst.}$ Der Absolutwert G'/G'' müßte berechenbar sein, doch stehen dem noch Schwierigkeiten entgegen, so daß die Gültigkeit der HERTZschen Theorie auf dem Wege der Berechnung noch nicht bestätigt werden konnte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 278–81. Frankfurt, Univ.) RASZELD.

Marietta Blau und Kamillo Altenburger, *Über einige Wirkungen von Strahlen*, II. Die Theorie der „Punkt Wärmen“ (DESSAUER, Das Problem der Dosierung u. der Strahlenwirkung. Dresden. Verl. STEINKOPFF) wird mathemat. behandelt. Die Anwendung der Ergebnisse auf die Röntgentherapie ergibt als optimale Bestrahlungsdauer die Zeit $t = 3/\sigma$, wobei σ der für eine gegebene Moleküllart nur von der Qualität und Quantität der einwirkenden Röntgenstrahlung abhängige sogenannte Einwirkungskoeffizient ist. Die prakt. Anwendung auf die photograph. Wrkg. der Röntgenstrahlen ergibt, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen GLOCKERS (Forts. a. d. Gebiet d. Röntgenstrahlen 29. 100–120), für Röntgenstrahlen die Gültigkeit des Bunsenschen Gesetzes. Für die photograph. Wrkg. des sichtbaren Lichtes wird ein grundsätzlicher Unterschied in dem Auftreten des Schwellenwertes gesehen (vgl. jedoch NODDACK, STREUBER u. SCHEFFERS, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1922. 210; C. 1922. IV. 380), der durch die Annahme erklärt wird, daß ein AgBr-Korn von Lichtstrahlen öfter als einmal getroffen werden muß, um bis zur Schwärzbarkeit durch Entw. beeinflußt zu werden. Um die Abweichung vom Bunsenschen Gesetz zu erklären, kann angenommen werden, daß der Beeinflussungskoeffizient für sichtbares Licht nicht mehr der Intensität selbst proportional ist, sondern einem Ausdruck, der abhängig ist von einer Funktion der Dicke d der photograph. Schicht, z. B. $\sigma = a[J - f(\mu d)]$, worin a eine Konstante ist. Je weniger durchdringungsfähig die Strahlung ist, desto mehr muß der Schwarzschildsche Exponent von 1 abweichen. Für Röntgenstrahlen wird $f(\mu d)$ so klein, daß sie vernachlässigt werden kann. Die experimentellen Ergebnisse von TOY (Philos. Magazine [6] 44. 352; C. 1923. II. 119) können als Bestätigung der Punktwärmetheorie aufgefaßt werden, da die mathemat. Ansätze von TOY formal vollkommen übereinstimmen mit denen der Vff. Die Punktwärmetheorie verlegt die Ursache für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Punkt Wärmen in das von außen wirkende Strahlenagens, während bei TOY die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Reduktionskerne (nuclei) durch die verschiedene Sensibilität der AgBr-Körner begründet wird. Hierbei muß für die Gültigkeit von TOYS Ergeb-

nissen vorausgesetzt werden, daß alle nuclei dem gleichen Strahlenangriff ausgesetzt sind, was nach dem Standpunkt der heutigen Physik unannehmbar erscheint. (Ztschr. f. Physik 12. 315–29. Frankfurt a. M. Univ.)

BISTER.

A. Benrath und K. Schaffganz, *Über das räumliche Fortschreiten photochemischer Reaktionen in Gallerten*. Folgende Lichttrk. wurden untersucht: 1. Die Red. einer FeCl_2 -Weinsäurelsg. 2. Die Zers. von Chlorwasser. Die untersuchten Gele waren Kieselsäure, Stärke, Gelatine, Schweinefett, Sol von Hühnereiweiß. Lichtquellen waren Quecksilberlicht u., bei Verwendung von Quarzgefäßen, die Lehmannsche U.V.-Filterlampe von ZEISS. Wenn die Strahlung von dem Gel absorbiert wird, so schreitet die Rk. dem Lambertischen Gesetz entsprechend mit abnehmender Geschwindigkeit fort. Von einer gewissen Schichtdicke an geht sie mit geringer, aber gleichbleibender Geschwindigkeit weiter. Dieser Zustand kann auch dadurch erreicht werden, daß dem reagierenden Gemisch eine entsprechende Schicht des reinen absorbierenden Gels vorgelegt wird. Wenn die Gallerte die wirksamen Strahlen nicht merklich absorbiert, so schreitet die Rk. proportional der Zeit fort. Der lichtempfindliche Bestandteil bei der Zers. des Chlorwassers ist das Hypochlorit. Die Dunkelgleichgewichte $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{ClOH}$ u. $\text{ClOH} \rightleftharpoons \text{ClO}' + \text{H}'$ werden durch die nicht umkehrbare Lichttrk. $2 \text{ClO}' = 2 \text{Cl}' + \text{O}_2$ gestört. Ob die Hydrolyse durch das Licht beeinflußt wird, konnte bisher nicht festgestellt werden. Sie verläuft entsprechend dem Massenwirkungsgesetz. ClOH wird rascher zers. als nachgebildet. Bei der photochem. Zers. des Chlorwassers wird also nicht die Geschwindigkeit der Lichttrk., sondern die der Hydrolyse des Cl gemessen. — Die organ. Gallerten zeigten beträchtliche Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht, die tier. Lederhaut ist dagegen sehr wenig durchlässig. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 139–54. 1922. Bonn, Univ.)

BISTER.

René Audubert, *Die Einwirkung des Lichts auf Suspensionen*. I. Einw. auf Schwefelsuspensionen. Vf. stellte sich S-Suspensionen her, indem er S entweder in Aceton oder A. löste u. W. zusetzte. Diese Lsgg. verändern sich mit der Zeit durch Teilchenvergrößerung, u. Vf. verfolgte die Änderung der Lichtschwächung mit der Zeit für verschiedene Linien des Spektralbereichs, indem er vor einen Hg-Lichtbogen verschiedene Flüssigkeitsfilter schaltete u. die durchgehende mit der eintretenden Intensität verglich. Aus je einem Wertepaar der Lichtschwächung für verschiedene λ errechnet sich mit Hilfe der Rayleighschen Formel der Exponent n dieser Formel, dessen zeitliche Änderung gleichfalls verfolgt u. graph. wiedergegeben wurde. Die Lichtschwächung nimmt zunächst mit der Zeit zu, erreicht ein Maximum u. nimmt wieder ab. Diese zeitliche Veränderung ist für längere λ gegen die für kürzere λ nach wachsenden Zeiten verschoben, d. h. das Maximum wird z. B. für Rot zu einer späteren Zeit erreicht als für Violett. Es zeigt sich, daß gegen dunkelaufbewahrte Suspensionen, rote Bestrahlung die Koagulation verlangsamt, blaue u. violette sie beschleunigt. Die mkr. Verfolgung des Kornwachstums zeigte rascheres Kornwachstum bei kurzwelliger Bestrahlung, langsamerer bei langwelliger. Lichtgeschützte Suspensionen zeigten dieselbe Koagulationsgeschwindigkeit wie die mit mittleren Wellenlängen (gelb) bestrahlten. Die Geschwindigkeit der Änderung der Lichtabsorption hängt nur von λ , nicht von der Art der Herst. der Suspension ab. Die Unters. der Viscosität des Ultrafiltrats zeigte eine kleine Abnahme mit der Zeit von der Herst. der Suspension an gerechnet. Das Leitvermögen des Filtrats nimmt mit der Zeit (Stdn.) ab, durchläuft ein Minimum u. nimmt wieder zu. Bei kurzwelliger Bestrahlung ist der Abfall langsamer u. das Minimum tritt später auf, als ohne oder bei langwelliger Bestrahlung. Ferner wurde die Beweglichkeit der Teilchen beim Anlegen einer Potentialdifferenz mkr. verfolgt. Diese nimmt gleichfalls mit der Zeit ab, durchläuft ein Minimum u. nimmt wieder zu. Bei einer Koagulationszeit der Sus-

pension von ca. 2 Stdn. wird das Minimum in ca. 20 Min. erreicht. Es rückt zeitlich umso weiter hinaus, je verdünnter die Suspension ist. Die Minima der Leitfähigkeit des Filtrats u. der Beweglichkeit der Teilchen treffen zeitlich zusammen. Die Kurven der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedenfarbige Bestrahlung liegen zueinander im umgekehrten Sinne wie die der Leitfähigkeit des Filtrats, d. h. das Minimum der Beweglichkeit wird bei Rotbestrahlung später erreicht als bei Blaubestrahlung. — Vf. untersuchte weiter die Lichtabsorption des S im elementaren u. in CS_2 -gelöstem Zustand u. fand sie von sehr ähnlichem Verlauf. — Vf. stellte weiter Verss. an über die S-Ausscheidung bei der Oxydation von H_2S in wss. Lsg. u. fand rascheres Eintreten der Ausscheidung bei Blaubestrahlung als bei Dunkelheit u. Verlangsamung bei Rotbestrahlung. Allgemein ist zu bemerken, daß die Einw. des Lichtes auf die Suspensionen im Einklang mit der Absorptionskurve des S steht.

II. Einw. des Lichts auf die Ionenadsorption durch Gummigutt u. Mastix. Vf. hat zunächst die Lichtabsorption im Gummigutt u. Mastix im glasigen Zustand, sowie als Suspensionen untersucht innerhalb des Spektralbereichs von $0,5-0,7 \mu$ u. ähnlichen Absorptionsverlauf für die festen Stoffe u. ihre Lsgg. gefunden, der für beide Stoffe ein Minimum bei $0,6 \mu$ aufwies. Der Einfluß eines Ionenzusatzes zu den Suspensionen wurde ferner wie früher zeitlich auf mkr. Wege an den im elektr. Felde wandernden Teilchen verfolgt. Mit wachsender Ionenkonz. stellt sich der Endzustand rascher ein. Es wurde weiter systemat. der Einfluß folgender positiver Ionen auf die negativen untersucht: H^+ , La^{+++} , Al^{+++} , Ba^{++} , Mg^{++} , K^+ u. Na^+ . Mit Verringerung der Teilchenladung unterhalb eines gewissen Betrages tritt Ausflockung ein; solange man unterhalb der entsprechenden Ionenkonz. bleibt, entspricht einer Vergrößerung dieser eine proportionale Vergrößerung der Beweglichkeit der Teilchen. Das Studium der Licht-einw. auf Suspensionen mit Zusatz der obigen Ionen ergab Vergrößerung der Beweglichkeit für Rotbestrahlung u. Verkleinerung bei Blaubestrahlung. Der Effekt wächst mit steigender Ionenkonz. bis zu einer Optimalkonz., um bei einer Konz. zu verschwinden, die der Ausflockungskonz. nahe liegt. Mit steigender Temp. nimmt der Effekt ab; er geht zurück bei Aufhören der Bestrahlung. — Vf. bespricht noch einige Deutungsmöglichkeiten biolog. Vorgänge auf Grundlage seiner Versuchsergebnisse. (Ann. de Physique [9] 18. 5—83. 1922.) KYROPOULOS.

E. Madgwick, *Der Mechanismus der α -, β - und γ -Strahlung*. Auf Grund der Planckschen Quantenbeziehung $E = h \cdot \nu$ u. der aus gemessenen Röntgenspektren kommt Vf. mittels der bekannten Energiebeziehung von RUTHERFORD zu dem Schluß, daß in der Energiebeziehung $E = 2Ne^2/r$ der Emission eines α -Teilchens, in der r den Ruheabstand des α -Teilchens vom Kern bedeutet, r eine Funktion der Elektronenzahl im Kern ist, vorausgesetzt daß die α -Teilchen vor Emission im Kern irgendwie geordnet sind. Vf. erhält für die U- u. Th-Serie eine angenähert lineare Abhängigkeit zwischen r u. der Elektronenzahl des Kerns, zu deren Erklärung er eine kettenförmige Anordnung der äußersten α -Teilchen am Kern annimmt. (Proc. Univ. Durham Philos. Soc. 6. 136—147. 1921/22. Sep.) KYROPOULOS.

Gregor Wentzel, *Zur Theorie der Rückdiffusion von β -Strahlen*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 69. 335, C. 1923. I. 1108.) Während sich die bisherigen Theorien lediglich auf Ablenkungen über kleine Winkel erstrecken, wird hier der Vers. gemacht, auch die diffuse Mehrfachstreuung, wie sie sich beim Durchgang von Kathoden und β -Strahlen durch Materie in der Regel ausbildet, rechnerisch zu erfassen. Vf. beschränkt sich dabei auf den Fall einer planparallelen streuenden Schicht von seitlich unendlicher Ausdehnung und läßt die seitliche Verteilung der Partikeln überhaupt außer Betracht. Dazu ist erforderlich, daß man die Streuzentren (Atome) als in der Schicht ungeordnet verteilt voraussetzen kann. Es wird

der Geschwindigkeitsverlust der Strahlen sowie die Absorption vernachlässigt. Die Theorie bleibt hinsichtlich des Absorptionsvorganges rein phänomenol. und macht über dessen Mechanismus keinerlei Aussage. Es wird zur Vermeidung unnötiger Allgemeinheiten und Komplikationen nur ein einzelner gut erforschter Streuungsvorgang nachgerechnet. Als solcher wird eine Vers.-Anordnung von H. W. SCHMIDT (Ann. der Physik [4] 23. 678, C. 1907. II. 1147) gewählt, welche insbesondere dazu diente, die Rückdiffusion der β Strahlen des UrX in verschiedenen Metallen (Al, Zn, Sn, Pb) zu studieren. Indem dieser Streuungsvorgang theoret. verfolgt wird, wobei man zu befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von SCHMIDT gelangt, wird gezeigt, daß unsere heutigen Vorstellungen vom Bau der Atome auch von solchen relativ komplizierten Proz. Rechenschaft zu geben vermögen. Bei der Anordnung von SCHMIDT wurde eine aktive Schicht von UrX auf die Oberfläche einer planparallelen Metallplatte variabler D. gebracht und die Strahlungsintensitäten an beiden Seiten in Abhängigkeit von der Dicke gemessen. Wurde die Dicke vergrößert, so mußte die Intensität auf der einen, dem Strahler abgewandten Seite infolge verstärkter Absorption abnehmen, auf der anderen Seite infolge von vermehrter Rückdiffusion zunehmen. Die von SCHMIDT gegebene Theorie beruht nicht auf Modellvorstellungen, sondern lediglich auf opt. Analogien mit der Reflexion im trüben Medium. Die Rückdiffusionskonstante, d. h. die rückdiffundierte Intensität bei unermeßlicher Plattendicke wird bei SCHMIDT nicht aus bekannten Materialdaten, sondern als empir. Parameter in die Rechnung hineingesteckt. Die Modelltheorie des Vfs. gestattet eine absol. Berechnung der Rückdiffusionskonstanten. Allerdings tritt auch in seinen Formeln das wahre Absorptionsvermögen des streuenden Mediums für die betreffende Strahlung explicite auf, eine Größe, deren theoret. Bedeutung unbekannt bleibt. Immerhin läßt sie sich aus unabhängigen Messungen bestimmen. Nach SCHMIDT stimmt die Abklingung der durchgegangenen Intensität mit wachsender Plattendicke merkwürdig genau mit dem Exponentialgesetz, wie man es für ein Parallelstrahlenbündel erwarten sollte, nicht aber für das tatsächlich vorhandene sehr diffuse Bündel. Die scheinbare Wiederherstellung der exponentiellen Abklingung ergibt sich wiederum als eine Wrkg. der Streuung. Die zugrunde gelegte Modellvorstellung ist das BOHR-RUTHERFORDSche Modell. Das Problem führt mathemat. auf eine Integrodifferentialgleichung, die durch eine stark konvergente Reihenentwicklung integriert werden kann. Die hiernach berechneten Intensitäten der Rückdiffusion sind in guter Übereinstimmung mit den SCHMIDTSchen Messungen. (Ann. d. Physik [4] 70. 561—594. München, Inst. f. theor. Physik.) BYK.

W. H. Bragg, Die Bauweise der Natur. Allgemeiner Vortrag über die Erweiterung unserer Kenntnis der unbelebten Natur durch die Röntgenstrahlenkristallanalyse, deren Ergebnisse an Beispielen erläutert werden. Die Übereinstimmung der physikal. Befunde mit dem chem. Verh. wird besonders bei den aliph. u. aromat. KW-stoffen hervorgehoben sowie die der Ergebnisse der Kristallanalyse mit Spaltbarkeit Härte und anderen physikal. Eigenschaften dieser Körper. (Proc. Univ. Durham Philos. Soc. 6. 117—135. 1921/22. Sep.) KYROPOULOS.

William Duane und B. A. Patterson, Bemerkung über X-Strahlenspektren. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 509; C. 1921. III. 85.) Auf Grund der Bohr-Sommerfeldschen Theorie des Ursprungs der charakt. X-Strahlung wurden von SUREKAL, COSTER u. a. Atomsysteme konstruiert zur Erklärung der Quellen der bis jetzt bekannten Emissionslinien. Hierbei benutzten diese Autoren Daten der Vff.; Krit. Betrachtungen gaben den Anstoß zu den Nachprüfungen, die die Vff. in der vorliegenden Arbeit mit verbesserten Hilfsmitteln anstellten. Die Verbesserungen richteten sich vorzugsweise auf eine Verringerung der Luftabsorption der X-Strahlung bei den Beobachtungen. Die Ergebnisse weichen im allgemeinen wenig von den früheren Messungen ab; die Diskussion der Einzelheiten ist im

Original nachzulesen. Die Vf. haben neuerdings auch die K-Serie von *Mo* untersucht. Die Ergebnisse sind nicht in Übereinstimmung mit den Messungen von OVEBN (Physical Review 18. 350; C. 1922. III. 107). Wie früher wurden die Wellenlängen mittels der Ionisationsmethode bestimmt. Das Verhältnis der Intensitäten α_1/α_2 ergab sich zu 1,97 gegen 2,00 nach BOHRs Voraussage. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 85–90. 1922. Harvard, JEFFERSON u. Yale Univ., Sloane Lab.) KYROPOULOS.

J. Cabrera, *Über die Grenzen der Absorption der K-Serie bei einigen Elementen*. Der Vf. rekapituliert kurz die Meßmethoden u. stellt die Absorptionsgrenzen für die Elemente mit den Ordnungszahlen 55–73 zusammen, wobei seine bei DE BROGLIE mit Material von URBANI ausgeführte Versuchsreihe die vollständigste ist u. mit den weniger systemat. Messungen früherer Autoren gut übereinstimmt. Die Coolidgeöhre mit Wolframantikathode oder die Gasöhre mit Platinantikathode steht in einem dickwandigen Bleikasten, der einen dünnen Schlitz in der Höhe der Antikathode trägt. Die zu untersuchende absorbierende Substanz bedeckt den Schlitz vollständig, die Strahlen werden analysiert mittels eines langsam rotierenden Steinsalzkrystals, wobei die Strahlen der K-Serie von *Pt* u. *W* als Bezugslinien benutzt werden. Um die Absorption von *Hafnium* zu messen, werden 3 mm dicke Platten von Zirkon verschiedener Provenienz benutzt. Mit steigender Ordnungszahl entfernt sich der Moseleysche Ausdruck $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ merklich von der einfachen linearen

Beziehung $\sqrt{\frac{\nu}{R}} = Z - 3,5$, die für Elemente mit der Ordnungszahl $Z \leq 60$ gilt.

(Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 245–52. Zaragossa.)

W. A. ROTH.

F. Paschen, *Zur Kenntnis des Kombinationsprinzips*. Vf. stellt auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials eine Verallgemeinerung des Kombinationsprinzips fest. (Naturwissenschaften 11. 638–40. Tübingen.)

BECKER.

A. Kratzer, *Über das Kombinationsprinzip und eine neue Klasse von Banden*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 11. 284; C. 1922. III. 809.) Vf. weist darauf hin, daß sich in den (C + H)-Banden das Dublett zahlenmäßig mit Benutzung eines Termes $W = \varphi(m) + a \sqrt{m^2 - m_0^2}$ ausdrücken läßt. Vf. zeigt ferner, daß sich alle von HULTHÉN aufgeführten Banden einer Gruppe einreihen lassen u. zwar der dort als I bezeichneten. Es wird die Numerierung der Linien bei *Cd* 4510, *Zn* 4270, sowie die bei den anderen Banden abgeändert u. in einer Tabelle zum Ausdruck gebracht. Zwei Gleichungen stellen das jetzt für alle Banden geltende Gesetz dar. Die Durchführung führt zu einem für alle betrachteten Bande geltenden Ansatz, für dessen Koeffizienten die Zahlenwerte tabellarisch zusammengestellt sind. In Zusammenfassung ergibt sich, daß je zwei Banden gemeinsame Terme haben, während sich jeweils der andere Term durch den Schwingungszustand unterscheidet. Dabei zeigen die Koeffizienten den theoret. geforderten Zusammenhang. (Ztschr. f. Physik 13. 82–84. Münster i. W.)

K. WOLF.

B. Mecke, *Neuere Beiträge zur Kenntnis der Bandenspektren*. Das Bandenspektrum des *CuH* ist analog dem *CN*-Spektrum. Die Nulllinie bildet sich durch die Formel $\nu = 23311,1 + n_1(1655,7 - 44,6 n_1) - n_2(1903,0 - 36,6 n_2)$. Ein Vertreter eines gänzlich anderen Bandenspektrentypus ist das Absorptionsspektrum des *J*. Es ist durch die Formel:

$\nu = 16462,72 + n_1(126,52 - 0,852 n_1 - 0,0033 n_1^2) - n_2(218,43 - 0,571 n_2 - 0,0021 n_2^2)$ dargestellt. Für das Resonanzspektrum des *J*-Dampfes gibt WOOD:

$$\nu = \nu_0 - n_2(218,4 - 0,57 n_2 - 0,002 n_2^2).$$

Die Übereinstimmung beider Formeln zeigt, daß das absorbierende *J*-Molekül der Träger der Fluoreszenz ist. Eine Dissoziationerscheinung scheint also mit der

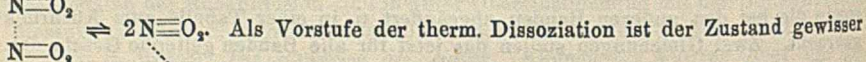
Fluorescenz des J-Dampfes nicht verknüpft zu sein. (Naturwissenschaften 11. 637. Bonn.)

BECKER.

W. Tschulanowsky, *Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf das Serienspektrum des Heliums*. Durch ein elektr. Feld zerfallen die diffusen u. die Kombinationslinien des He-Spektrums in einige neue Komponenten. Diese kann man nicht mehr als Kombinationslinien auffassen, welche als Resultat der neuen Kombinationen aus zwei Quantenzahlen zu Stande kommen, da alle diese Kombinationen schon ausgenutzt sind. Vf. sucht daher durch das Experiment folgende Möglichkeiten zu entscheiden. 1. Ohne Feld fallen diese Komponenten zusammen. Es gibt also im unbeeinflussten He für das Elektron verschiedene Bewegungsmöglichkeiten mit gleicher Energie. Diese Bewegungen werden aber vom Feld verschieden stark beeinflusst. 2. Die neuen Linien erscheinen nur im Feld. Es kommt aber im Feld eine dritte Quantelung zur Geltung. Dabei braucht die Frequenz der Komponente im schwächsten Felde nicht genau dieselbe zu sein wie die der Grundlinie. Die Photographie des He-Spektrums einer Paschenröhre mittels eines Stufengitters schien für die zweite Annahme zu sprechen, wengleich die Auflösung nicht stark genug war. Am deutlichsten war sie bei den Linien 4922 u. 5015. (Ztschr. f. Physik 16. 300—13. Tübingen.)

BECKER.

Wilhelm Biltz, *Über die Farben anorganischer Verbindungen*. Für Mischverbb. mit gleichen Elementen verschiedener Valenzzahl gilt der Satz: Gefärbte Mischverbb. sind tiefer gefärbt als die Stammverbb. Dieses Argument ist wichtig z. B. beim Stickstoffsesquioxyd, $N^{II}O \cdot N^{IV}O_2$. Dasselbe Prinzip läßt sich bei Mischverbb. aus Derivv. verschiedener Elemente ableiten. Die Ursache der Färbung läßt sich in dem Vorhandensein nicht voll ausgenutzter Valenzkräfte erblicken. Nicht selten ist ein Zusammenhang von Farbe u. Magnetismus. Die öfter vorkommende Koinzidenz von ungesätt. Bindung u. Farbe einerseits u. metall. Leitfähigkeit andererseits bildet ein sinnfälliges Argument für eine Elektronentheorie der Valenz. Das Prinzip: „Farbvertiefung wird begünstigt durch Vorhandensein nicht voll beanspruchter Valenzkräfte“ wird erhärtet durch die Sub- u. Superverbb., die Valenzreihen mit abnehmender Valenzzahl u. zunehmender Farbtiefe u. höhere Verbb. mit zunehmender Valenzzahl u. zunehmender Farbtiefe. Man gelangt so zu den Farbskalen der Cr-, Mo- u. W-Verbb. Überall da, wo gegenüber der polymeren Form ungesätt. Dissoziationsprod. auftritt, ist Farbvertiefung zu erwarten:



Als Vorstufe der therm. Dissoziation ist der Zustand gewisser erhitzter Stoffe zu betrachten, deren Farbvertiefung eine Anregung der Atome anzeigt. In 2 Fällen erklärt sich die verschiedene Farbe allotroper Modifikationen: beim farblosen Diamant sind alle 4 Valenzkräfte gleichmäßig beansprucht, beim Graphit wirkt eine der Valenzeinheiten mit geringerer Kraft. Das nichtmetall. graue Sn hat die Gitterstruktur des Diamanten; das metall. Sn hat ein Elementarbereich mit Atomen in verschiedenen Abständen. Vergleichbare Verbb. von Elementen mit gleichbleibender Valenzzahl sind um so tiefer gefärbt, je kleiner die Valenzkraft ist. Vergleicht man verschiedene Metalle gegenüber dem Nichtmetall, so ist für die Eigenfarbe der Verb. das Normalpotential maßgebend. Bei den Sulfiden, Carbiden, Siliciden, Nitriden u. Phosphiden ist das Prinzip bei der metall. Absorption des Lichtes zu beobachten. Die Betrachtung läßt sich auch auf Komplexverbb. ausdehnen. Zusammengefaßt ergibt sich folgender Satz: Vollständige Beanspruchung vorhandener Hauptvalenzkräfte oder Elektrovalenzkräfte u. die Stärke dieser Kräfte begünstigen die Lichtdurchlässigkeit; unvollständige Beanspruchung dieser Kräfte oder schwache Kräfte dieser Art („ungesätt.“ oder „lockere“ Bindungen) begünstigen die Absorption des Lichtes u. wirken farbvertiefend. Das

Extrem der ersten Art bilden die Alkalimetallsalze, das der zweiten Art die intermetall. Verb. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 169—86. Hannover, Techn. Hochsch.) JUNG.

Clyde W. Mason, *Strukturelle Farben von Federn*. Die von BANCROFT in Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 898 (C. 1923. I. 1384) mitgeteilten Ergebnisse werden ausführlicher gebracht. (Journ. Physical Chem. 27. 401—47. Cornell Univ.) BÖTTGER.

Maria Mell, *Brechung und Absorption des Lichtes in der Zinkblende bei Temperaturen bis zu 700°*. Vf. mißt mittels eines Fueßschen Goniometers, einer Kohlebogenlampe u. eines Fueßschen Monochromators die Brechungsexponenten der Zinkblende zwischen —80° u. 700° C im sichtbaren Spektrum. Dabei ergab sich einerseits bei konstanter Temp. mit zunehmender Wellenlänge eine Abnahme des Brechungsexponenten, andererseits bei konstanter Wellenlänge mit zunehmender Temp. eine Zunahme derselben. In Tabellen u. Kurven sind für einige Wellenlängen zwischen 436 u. 619 die beobachteten Brechungsindices wiedergegeben.

Die Brechungsexponenten n lassen sich als eine Temperaturfunktion von der Form:

$$n_t = n_0(1 + \alpha t + \alpha t^2)$$

darstellen, wobei n_0 aus der Ketteler-Helmholtz'schen Formel $n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}$ berechnet werden kann ($m = 3,0221$, $m' = 2,0998$, $\lambda' = 253,2$). Die für n_0 beobachteten Werte fügen sich bei Annahme dieser Konstanten gut in diese Formel ein. Die Konstanten der Temperaturfunktion α u. β lassen sich ihrerseits wieder als quadrat. Funktion von der Wellenlänge λ darstellen: $\alpha = a + b\lambda + c\lambda^2$; $\beta = d + e\lambda + f\lambda^2$. Die berechneten u. beobachteten Werte stimmen bis auf die 4. Dezimale gut überein. — Die Durchlässigkeit der Zinkblende wurde mittels eines Glansen Spektrophotometers gemessen. Dabei zeigte sich bei konstanter Temp. ein starker Abfall der Durchlässigkeit gegen das Ultraviolett. Ein kleines Minimum im Rot scheint auf Verunreinigungen des Präparates zurückzuführen zu sein. Mit steigender Temp. nimmt die Durchlässigkeit stark ab u. die Absorption wandert vom Ultraviolett in das sichtbare Gebiet. Das Minimum im Rot verschiebt sich ebenfalls nach den längeren Wellen. Bei 700° ist fast keine Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Wellenlänge mehr zu beobachten. (Ztschr. f. Physik 16. 244—65. Marburg, Univ., Min. Inst.) BECKER.

W. H. Martin und S. Lehrmann, *Die Lichtdiffusion durch staubfreie Flüssigkeiten. Änderungen mit der Temperatur*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 26. 75; C. 1922. III. 693). Untersucht wurden thiophenfreies Bzl. im Gebiet 0° bis zur krit. Temp., Heptan (aus Petroleum) von 20° bis jenseits der krit. Temp., Naphthalin von 80 bis 300°. Die Intensität des diffundierten Lichtes wächst mit der Temp., wird in der Nähe der krit. Temp. sehr groß und nimmt jenseits dieser Temp. sehr schnell ab. Die lange bekannte krit. Opaleszenz ist nur ein extremer Wert der Lichtstreuung, die auch bei niedriger Temp. stattfindet. Der Depolarisationsfaktor (vgl. CABANNES, Journ. Phys. [6] 1. 192 [1920]) nimmt bei der Annäherung an die krit. Temp. sehr stark ab und nähert sich einem Wert, der etwas, jedoch nur wenig, größer ist als Null. Das zerstreute Licht wird bei der Annäherung an die krit. Temp. mehr und mehr eben polarisiert; bei der krit. Temp. ist die ebene Polarisation nahezu vollständig. (Journ. Physical Chem. 27. 558—64. Toronto, Univ.) BÖTTGER.

Ferdinand Schmidt, *Über das Leuchten der Phosphore in hohen elektrischen Feldern*. Zweck der Arbeit ist eine genauere Unters. des von GUDDEN u. POHL (Ztschr. f. Physik 2. 192; C. 1921. I. 978) beobachteten Ausleuchtungseffektes. Bei den angewandten Feldern von maximal 24000 Volt/cm wurde der Effekt an ZnS

mit Cu u. Mn, ferner an *CaSe-Zn* u. *SrSe-Cu* konstatiert, dagegen blieb er bei den Erdalkalisulfiden aus. Die Phosphore wurden mit den wirksamen Wellenlängen der Hg-Lampe voll erregt; wesentlich ist gute Trocknung der Phosphore. Beim Anlegen des Feldes während der Abklingung des Phosphors tritt eine kurzdauernde Ausleuchtung ein, deren Helligkeit mit der Feldstärke wächst. Läßt man einen Phosphor im elektr. Feld längere Zeit abklingen u. schaltet dann das Feld ab, so tritt dauernde Ausleuchtung ein. Hat man die Ausleuchtung eines Phosphors durch wiederholtes Anlegen eines Feldes oder durch Abklingenlassen im konstanten Felde zum Verschwinden gebracht, so tritt sie beim Umkehren des Feldes wieder auf. Wird ein Phosphor im Felde erregt u. hebt man das Feld während des Abklingens auf, so tritt kurzdauerndes Aufleuchten ein, dessen Helligkeit mit der Feldstärke wächst. Eine ausführliche quantitative Unters. findet sich im Original. Eine Erklärung des Effektes läßt sich auf Grund der LENARDSchen Vorstellungen geben, wonach bei der Erregung Elektronen vom Metallatom zu gewissen Nachbaratomen auswandern: „das Zentrum wird polarisiert“. Die Wrkg. des Feldes besteht dann in einer Bewegungsänderung der Elektronen u. einer Drehung der polarisierten Atompaare. Ein während der Abklingung angelegtes Feld bewirkt dann eine beschleunigte Abklingung durch Drehung des polarisierten Atompaars allein oder in Verb. mit einer Drehung des gesamten Zentrums. Im Falle der Erregung im elektr. Feld findet die Drehung der polarisierten Paare schon während der Erregung statt, u. das Aufleuchten ist nunmehr auf die plötzliche Ablösung der vom Feld während der Erregung u. während der Abklingung an den aufspeichernden Atomstellen festgehaltenen Elektronen zurückzuführen. (Ann. der Physik [4] 70. 161—98. Heidelberg, Radiolog. Inst.)

RICHTER.

E. Rupp, *Über Leitfähigkeitserregung bei Hitzeausstreiben der Phosphore*. Beim Hitzeausstreiben zeigt sich eine mit der Lichtemission eng verbundene Leitfähigkeitszunahme. Die frei werdenden Elektrizitätsmengen sind bei mittleren Feldstärken proportional dem angelegten Feld, bei gleichem Feld proportional der Schichtdicke. Die Leitfähigkeit ist bei gleichem Grundmaterial der Lichtsumme in absol. Maß proportional, unabhängig von der spektralen Bandenlage. Die Leitfähigkeitserhöhung wird demnach durch die bei Hitzeausstreibung rückkehrenden Elektronen bewirkt, u. man kann die Lichtsumme durch Leitfähigkeitsmessungen quantitativ ermitteln. Eine Rechnung an $\text{CaBi } \alpha$ zeigt, daß die gesamte bei der Leitfähigkeitsänderung frei gewordene Elektrizitätsmenge mit der absol. Zahl der bei maximaler Erregung von den Bi-Atomen abgegebenen Elektronen der Größenordnung nach übereinstimmt, u. zwar ist der Wert aus der Leitfähigkeitsänderung größer. Dies ist auf Sekundärstrahlwrkg. der rückkehrenden Elektronen zurückzuführen u. bestätigt LENARDS Theorie des „therm. Überschusses“ (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1917. Abh. 5, S. 10—11), wonach das Elektron mit größerer Geschwindigkeit zum Metallatom zurückkehrt, aber von der kinet. Energie nur so viel vom Atominnern aufgenommen wird, wie ursprünglich abgegeben war, während der Rest in Wärmebewegung übergeht. (Ann. d. Physik [4] 70. 391—404. Heidelberg, Radiolog. Inst.)

RICHTER.

Georges A. Dima, *Beitrag zum Studium der photoelektrischen Wirkung an Metallverbindungen*. (Vgl. Bulet. Societ. de Ştiințe din Cluj 1. 63; C. 1923. I. 1063.) Die Ergebnisse über Verss. an verschiedenen Oxyden, Dioxyden u. Sesquioxiden sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die schwer reduzierbaren Oxyde des Ca, Mg u. Zn haben einen kleineren Effekt als die leicht reduzierbaren von Pb, Cu u. Sn. Die Ergebnisse laufen parallel mit denen ROHDES (Ann. der Physik [4] 19. 935; C. 1906. I. 1519) an Sulfiden. Analog den Beobachtungen ROHDES wächst der photoelektr. Effekt beim PbO u. ZnO mit dem Druck bis zu einem Maximum. Die Farbe wird beim PbO rötlich, beim ZnO gelblich. Wenn der

Druck eine gewisse Grenze überschreitet, findet eine Modifikation der Struktur statt, verbunden mit einer Verminderung des photoelektr. Effekts. Die Einführung eines Hydroxyls vermindert ihn stark. Bei den Halogeniden wächst der Effekt mit dem At.-Gew. des Halogens mit Ausnahme beim Cd, wo er abnimmt. Das steht in Einklang mit der Anomalie der Überführungszahl. Bei den reinen Metallen spielt wahrscheinlich das absorbierte Gas die Hauptrolle beim photoelektr. Effekt. (Bulet. Societatei de Ştiinţe din Cluj 1. 321—24. 1922.) JUNG.

Mewes, *Berechnung der spezifischen Wärme C_p für verschiedene Temperaturen und Drucke.* Vf. hat zur Berechnung von C_p folgende Formel abgeleitet: $(C_p)_{pt} = (C_p)_0(1 + d)^t(1 + z)^p$ u. vergleicht die berechneten Werte mit den von HOLBORN u. JAKOB, VOGEL, NOEL HOUBER u. THOMSON beobachteten Werten für $t = 60^\circ$ in einer tabellar. Zusammenstellung, wenn $(C_p)_0 = 0,2375$ ist. Ferner gibt Vf. eine Tabelle für Werte von $+100$ bis -180° u. $1-200$ Atm., wenn obige Formel als allgemein gültig angesehen wird u. Abweichungen durch Absorption u. Verflüssigung nicht eintreten. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 15. 37 bis 38) RASZFELD.

R. Whytlaw-Gray, J. B. Speakman und J. H. P. Campbell, *I. Teil, Über das Verhalten von Rauch und eine Methode zur Bestimmung der Teilchenzahl.* Ausgehend von der Überlegung, daß in Gasen suspendierte ultramikroskop. Teilchen analoges Verh. zeigen wie Kolloide, beschreiben die Vff. zunächst die verschiedenen Methoden, um diese dispersen Systeme herzustellen. Da die bekannten beiden Methoden zur Best. der Teilchenzahl nicht zu verwenden sind, wurde eine Methode der direkten Zählung angewandt, die sich anlehnt an die Methode von ZSIGMONDY zur Zählung der Teilchen in kolloidalen Lsgg. Dabei zeigt sich eine regelmäßige Abnahme der Teilchenzahl pro ccm, die nicht mit einem Niederschlagen der Teilchen an den Wänden erklärt werden kann, sondern darauf beruht, daß sich die Teilchen aneinanderlagern. Ein Bild zeigt diese Aneinanderlagerungen sehr schön. Diese Ketten zeigen noch in den einzelnen Teilchen BROWNSche Bewegung, die beweist, daß die einzelnen Glieder durch Zwischenräume getrennt sind. Diese Anlagerungen werden durch elektr. Polarisation der Einzelteile zu erklären gesucht. (Proc. Royal Soc. London Serie A 102. 600—15.) KNOOPS.

R. Whytlaw-Gray und J. B. Speakman, *Eine Methode zur Bestimmung der Größe von Rauchteilchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen das Gesamtgewicht der Teilchen eines Rauchvol. dadurch, daß sie den Rauch filtrieren durch mit Kollodiumlsg. präparierte Asbestfilter u. auf einer Mikrowage die Gewichtszunahme bestimmen. Da sie gleichzeitig auch die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit zählen, können sie auch ein mittleres Gewicht für die einzelnen Teilchen berechnen. Aus den Messungen geht hervor, daß das Gewicht der Rauchteilchen mit der Zeit erheblich zunimmt. Eigentümlich ist die Zunahme des Absolutgewichtes der Rauchteilchen pro Volumeinheit. Diese Zunahme kann nur erklärt werden durch amikroskop. Teilchen, die sich an die ultramikroskop. Teilchen anlagern oder sich selber zu ultramikroskop. zusammenballen. Das wird auch durch das Experiment bewiesen, denn frischer Rauch zeigt nach seiner Filtration im Laufe von $\frac{1}{2}$ bis 2 Stn. wieder massenhaft neue Teilchen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 615—27.) KNOOPS.

C.-E. Guye und J. J. Weigle, *Die Funkenentladung in Gasen bei hohen Drucken und Vorhandensein eines molekularen Feldes.* (Vgl. HAMMERSHAIMB u. MERCIER, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5.] 3. 356; C. 1922. III. 96. u. GUYE u. MERCIER, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5.] 4. 27; C. 1922. III. 97.) Die vorliegende Unters. soll der Aufklärung der Ursache der Ungültigkeit des Paschen'schen Gesetzes in CO_2 dienen. Um ungleiche Ionenverteilung zu vermeiden, wurde ein Gasstrom an den Elektroden vorbeigeführt und dieser durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ionisiert. Der Druck betrug bis zu 50 Atm. Bei Anstieg des

Elektrodenpotentials bis zur Funkenentladung war das Funkenpotential unabhängig vom Ionisationszustand des Gases. Trotz der veränderten Vers.-Anordnung blieben die Abweichungen vom Paschenschen Gesetz bestehen. Die Vf. führen sie auf das Bestehen eines elektrost. molekularen Feldes zurück u. verschieben weitere Behandlung der Frage auf die Fortsetzung obiger Schrift. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5.] 5. 19—36.) KYROPOULOS.

H. Brereton Baker, *Wasser als Katalysator*. Die auffälligen Erscheinungen von über P_2O_5 vollständig (jahrelang) getrockneten Stoffen, so deren geringe Reaktionsfähigkeit (keine Rk. zwischen $C + O_2$, $S + O_2$, $P + O_2$, $H + Cl$, $NH_3 + HCl$, $H_2 + O_2$ bei Rotglut usw.), Erhöhung des Kp. (Br_2 von 63° auf 118° , Hg von 358 auf $420-425^\circ$, Bzl. von 80 auf 106° , \dot{A} . von 35 auf 83° , A . von $78,5$ auf 138° usw.), Erhöhung des F. (Bzl. von 5,4 auf 6° , S von $112,5^\circ$ auf $117,5^\circ$, SO_2 von 50 auf 61°) sind auf B. komplexer Moleküle zurückzuführen, die durch Spuren von W. (< 3 mg W. in 1 Million l. Gas) katalyt. zers. werden. Beweis durch Best. des Mol.-Gew. aus der Oberflächenspannung u. auch der DD., z. B. von 9 Jahre getrocknetem CH_3OH (gefunden 45 statt 16) u. \dot{A} ., Kp. 83° (gefunden 817 statt 37). (Chem. Weekblad 20. 293—95. London SW 7.) GROSZFELD.

A. G. Doroschewski und G. S. Pawlow, *Über die Kontaktwirkung der Kohle bei den Oxydationsvorgängen*. Mit Soda gemischte Birkenkohle oxydiert H_2S zu S u. beim H_2O - u. Luftdurchleiten S zu SO_2 . Auch SO_2 , von der Kohle adsorbiert, oxydiert sich in O_2 -Atmosphäre, wobei 64%ig. H_2SO_4 entstehen kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 169—75. 1917.) BIKERMAN.

André Brochet, *Über einige Eigenschaften des als Katalysator in der organischen Chemie angewendeten aktiven Nickels*. Vf. hat kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 816; C. 1923. III. 345) verschiedene Methoden zur Darst. des akt. nicht pyrophoren Ni gegeben. Die pyrophore Eigenschaft verschwindet beim Behandeln mit W., wobei sich mitunter auch die Aktivität verliert oder mindert. Das gleiche gilt vom Befeuchten mit organ. Lösungsm., nur daß hierbei die Wirksamkeit nicht merklich nachläßt. Das nicht pyrophore Ni verglüht jedoch noch, sobald es an einer Stelle mit einem rotglühenden Platindraht berührt wird. Vf. zieht folgende Schlüsse: 1. Die pyrophore Eigenschaft beruht nur auf okkludiertem H. 2. Sie gibt bei der Darst. des Ni für die Wirksamkeit, bezw. für den Fortschritt der Red. einen Anhalt. 3. Akt. Ni, vom H befreit, bleibt leicht verglühbar u. wirksam. 4. Es besteht keine Beziehung zwischen der pyrophoren Eigenschaft u. der Aktivität. 5. Die Fortnahme der pyrophoren Eigenschaft durch Fll. läßt die Aktivität erhalten. 6. Die pyrophore Eigenschaft kann durch Erhitzen mit H_2 mehr oder weniger wiedergewonnen werden. — Die verbreitete Ansicht, daß ein Katalysator je leichter, je aktiver sei, trifft nicht zu. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 583; C. 1923. I. 307.) Hierbei spielt vor allem die physikal. oder chem. Veränderung der Oberfläche u. die Menge des absorbierten H, über die die Angaben in weiten Grenzen schwanken, eine noch ungeklärte Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1073—75. 1922.) SIELSCH.

A. Quartaroli, *Über die Kinetik der Fieberreaktionen. Beitrag zur Untersuchung der Autokatalysen*. Unter Fieberkk. versteht man solche, bei denen als Zwischenprod. ein positiver Katalyt entsteht, so daß die Rk. sehr langsam anhebt (Inkubationsperiode), schnell hohe Geschwindigkeit erlangt (Induktionsperiode) u. abklingt (Extinktionsperiode). Ein Beispiel dafür ist die vom Vf. früher (Gazz. chim. ital. 41. II. 64; C. 1911. II. 1905) untersuchte Rk. zwischen konz. Ameisensäure u. festem, fein gepulvertem KNO_3 : Als Zwischenprod. tritt HNO_2 auf, die die B. der Endprodd. CO_2 u. N_2O beschleunigt. Als negativer Katalysator der Zers. ist $KClO_3$ sehr brauchbar.

Der Vf. untersucht den Einfluß von Temp. u. Konz. auf den Reaktionsverlauf.

Ferner konstatiert er, daß die *Einw. verd. Salpetersäure auf Metalle mit geringer Lösungstension* zum Typus der Fieberkk. gehört, da sich die Metalle ohne Oxydation durch ein Zwischenprod. wie HNO_2 nicht auflösen können.

KNO_3 wird mit *Ameisensäure* in 15–75%ig. Lsg. bei 50–70° zusammengebracht u. der Einfluß von Konz. u. Temp. auf die Inkubationsperiode u. den Endzustand festgestellt. Auffällig ist, daß die Rk. nach der Inkubation mit ungefähr konstanter Geschwindigkeit vor sich geht (der Einfluß des Katalysators macht die Abnahme der Menge der reagierenden Substanzen wett). Die Rk. ist um so unvollständiger, je tiefer die Temp. u. je kleiner die Konz. der Ameisensäure ist; vielleicht wirkt das Reaktionsprod. Kaliumformiat als negativer Katalysator.

Bei den Rkk. zwischen *Metallen u. Salpetersäure* ist ebenfalls HNO_2 der (oxydierende) Katalysator; ganz reine HNO_3 oxydiert nicht. Untersucht werden *Cu, Ag, Hg, Sb, Bi, Sn, Pb, Fe, Cr, Ni, Cd, Zn u. Al*, am ausführlichsten *Kupfer*, das nur bei Oxydation durch Luftsauerstoff oder HNO_2 in Lsg. geht. *Harnstoff* ist bei der Oxydation des *Cu* durch HNO_3 ein auch in ganz kleinen Mengen wirksamer negativer Katalysator. Wenn auch bei mehreren Verss. mit der gleichen verd. Lsg. die Inkubationszeit verschieden sein kann, so ist nach deren Ablauf die Rk. doch immer vom gleichen „fieberhaften“ Verlauf. Die Konz. der HNO_3 ist auf den Verlauf der Rk. (Dauer der Inkubationsperiode, Geschwindigkeit in der Hauptperiode) von großem Einfluß: Verdünnung von 10 auf 5% erhöht die Inkubationszeit bei 12–15° von 1–4 auf 15–48 Stdn. u. setzt die Geschwindigkeit auf $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{24}$ herab; mit 2,5%ig. HNO_3 ist der Verlauf unregelmäßig u. nicht reproduzierbar. Auch beim *Silber* ist das Fieberhafte der Rk. sehr deutlich, die Konz. der HNO_3 ist von noch größerem Einfluß. Letzteres ist beim *Quecksilber* noch markanter, indessen ist die Rk. unregelmäßig. Zwischen *Wismut* u. 20%ig. HNO_3 ist das Fieberhafte der Rk. ebenfalls scharf ausgeprägt; in der ersten Stde. werden wenige mg gel., in 24 Stdn. gehen hingegen 3 g in Lsg.!

Bei den folgenden Metallen liegt die Sache anders, da sie unedler als Wasserstoff sind u. die Säure auch ohne vorherige Oxydation einwirken kann; dementsprechend sind kleine Harnstoffmengen wirkungslos. Bei *Zinn* u. *Salpetersäure* hat *Harnstoff* eine andere Wrkg.: mit 30%ig. HNO_3 bildet sich ohne Harnstoff unl. Metazinnsäure, bei Ggw. von Harnstoff aber *Stannonitrat*. Aus *Eisen* u. *Salpetersäure* bildet sich ohne Harnstoff Ferrisalz, mit Harnstoff Ferrosalz, was für die Analyse von Wichtigkeit ist. Beim *Blei*, *Kobalt* u. *Nickel* verlangsamt Harnstoff die Rk. mit HNO_3 etwas. Beim *Zink* u. *Cadmium* hingegen geht die Auflösung bei Ggw. von Harnstoff merklich schneller vor sich als ohne den Zusatz: hier spielt die Oxydation keine Rolle mehr beim Auflösen, sondern der Ersatz der H^+ -Ionen durch Metallionen. *Aluminium* bleibt auch bei Ggw. von Harnstoff in HNO_3 passiv.

Der Vf. schließt: bei Metallen mit mittelgroßen Lösungstensionen (wie *Co, Ni, Pb, Fe*) erleichtert die Oxydation das in Lsg.-Gehen noch etwas, bei Metallen mit höherer Tension (*Cd, Zn, Al*) behindert die Oxydation das Sichlösen.

Eine sichere theoret. Erklärung der Fieberkk. kann der Vf. nicht geben. Wird der Katalysator in der Inkubationszeit vorgebildet, bis seine Menge genügt, um die Rk. in Gang zu bringen? Es ist höchst unsicher, Reaktionsgeschwindigkeiten über ein großes Konzentrations- u. Temp.-Gebiet bis zu unendlich kleinen Werten zu extrapolieren; es ist sehr wohl möglich, daß unterhalb einer bestimmten Grenze die Rk. überhaupt nicht mehr stattfindet. Unkontrollierbare, minimale äußere Einflüsse können in dem dem krit. benachbarten Gebiet die Rk. in Gang bringen oder sie fast vollständig hemmen, so daß (s. o.) unreproduzierbare Verhältnisse vorliegen. Der enorme Einfluß der Konz. hat in n. Rkk. kein Analogon, er läßt sich auch durch die mit der Verdünnung abnehmende Konz. des Katalysators HNO_2 nicht vollständig erklären. Der Fall: *Kupfer + Salpetersäure* wird mathematisch durch-

gerechnet. — Der Vf. spricht von einer „*Reaktionstension*“ T , die als Antagonisten die passiven Widerstände R hat. $T - R$ ist für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend. Ist T wenig größer als R , so ist $T - R$ der Konz. nicht immer proportional, denn R ist von der Konz. wenig abhängig, während T ihr ungefähr proportional sein wird. Steigende Temp. verkleinert R u. schwächt damit den enormen Konzentrationseinfluß. Auf den großen Einfluß der passiven Widerstände weisen verschiedene Teilerscheinungen der untersuchten Rkk. hin. (Gazz. chim. ital. 53. 345—68. Pisa.)

W. A. ROTH.

B. Anorganische Chemie.

B. S. Malliken, *Die Trennung von flüssigen Mischungen durch Zentrifugieren*. Vf. berichtigt seine früheren Ausführungen (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1033—51; C. 1923. I. 1002) dahin, daß die Trennung von Isotopen durch Zentrifugieren in fl. oder gasförmiger Mischung bei idealen Lsgg. nicht möglich ist; der Erfolg ist außer vom Grad der Idealität der Lsg. abhängig von der Gleichheit der Dampfdrucke u. der Atom- bzw. Molarvolumina der Komponenten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1729—30. Chicago, Univ.)

RASZFELD.

E. Moles und **M. Crespi**, *Neue Revision der Dichte des Sauerstoffs*. Zur Kontrolle der quantitativen Zerss. von KMnO_4 im Vakuum hatten Vf. einige Best. der D. des O_2 nach einer volumetr. Methode durchzuführen. Schon früher (MOLES, Journ. de Chim. physique 19. 100. 310; C. 1922. I. 489. III. 594) wurde festgestellt, daß der von JAQUEROD u. SCHEUER bestimmte Wert infolge des CO_2 - u. O_3 -Gehaltes des O_2 zu hoch ist. Diese beiden Fehlerquellen werden ausgeschaltet. Die Messung der D. ergab 1,42895 als Mittel. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 72—82. 190—92. 1922. Madrid.)

SCHMELKES.

H. v. Halban und **K. Siedentopf**, *Die Lichtabsorption des Chlors*. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 71—90. 1922. — C. 1923. I. 1259. Würzburg, Univ.) BISTER.

Fritz Friedrichs, *Ammonate als binäre Systeme*. II. *Hydrazin-Ammoniak*. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 141; C. 1921. IV. 166.) Nach dem Brunschen Verf. mit dem App. von HALE u. SHETTERLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1071; C. 1911. II. 1011) hergestelltes Hydrazin wurde zweimal über BaO direkt in die Reaktionszelle destilliert. An zwei hintereinander zusammengeschmolzene mit BaO gefüllte Destillierkölbchen war die Reaktionszelle angeschmolzen. In das erste Kölbchen wurde Hydrazin gefüllt, der App. evakuiert, mit H_2 gefüllt, die Kölbchen zugeschmolzen, das Hydrazin in das zweite Kölbchen, von da in die Reaktionszelle destilliert. Die aus der Vermessung der p, t -Kurven u. der Isothermen gefundenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt u. graph. u. perspektiv. dargestellt. Das System Hydrazin-Ammoniak bildet weder Verb. noch Mischkrystalle. Bei Berührung mit Luft u. Verwendung von nicht ganz wasserfreiem Hydrazin war schwer Gleichgewicht zu erzielen, u. alle Anzeichen deuteten auf Mischkrystalle. Der F. des Hydrazins wurde dilatometr. mit $+1,8^\circ$ bestimmt. Der Inhalt von dem Licht ausgesetzten Kölbchen färbte sich nach einigen Tagen gelb. In den Kölbchen herrschte stark Druck eines brennbaren Gases (H_2); der Inhalt explodierte. Vermutlich war es zwischen Hydrazin u. BaO zu B. von Hydrazid gekommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 221—27. Ithaca [N. Y.], CORNELL UNIV.) JUNG.

Fritz Friedrichs, *Ammonate als binäre Systeme*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. bestätigen die Beobachtung RUPERTS (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 748; C. 1910. II. 365), daß Lsgg. mit 40—75% NH_3 unter -60° stark viscoses Fl. bilden. Dagegen konnte der Beweis für die von ihm angegebenen 2 Verb. nicht erbracht werden. Die Lsgg. wurden beim Abkühlen immer viscoser u. erstarrten in vielen Fällen zu einem Glase. Auch wenn Krystalle auftraten, war die Einstellung des Gleichgewichts so langwierig, daß es nie gelang, die gefundenen Werte in Über-

einstimmung zu bringen. Die Krystalle zeigten auch bei Konz., die den Verbh. entsprachen, ganz das Verh. von Mischkrystallen, vermutlich in kontinuierlicher Reihe. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 228. Ithaca [N. Y.], CORNELL UNIV.) JUNG.

H. P. Waran, *Pulsierendes Leuchten bei der Oxydation des Phosphors*. Die Beobachtungen LORD RAYLEIGHs (Proc. Royal Soc. London Serie A. 99. 372; C. 1922. I. 399) über das flackernde Leuchten beim Auftreffen von Sauerstoff auf Phosphordampf stimmen mit den Ergebnissen des Vf. nicht überein. Anlässlich anderer Vers. verwendete Vf. P zum Entfernen der letzten Reste O_2 aus einer Apparatur, welche bestand aus einer Entladungsröhre (50 cm lang, 4 cm Durchmesser), verbunden mit einer Töplerpumpe. Zur Druckmessung wurde ein MC LEOD verwendet. Der P befand sich in einem durch Hähne absperrbaren Kölbchen. Durch zeitweises Öffnen der Hähne wurde P in die Apparatur gebracht. Beim Einlassen einer Blase elektrolyt. entwickelten Sauerstoffs in den P enthaltenden evakuierten App. wurde in einem vollkommen verdunkeltem Raume das Auftreten period. Lichterscheinungen beobachtet, deren Zeitintervall am Beginn 20 Sek. betrug. Der Abstand verringerte sich langsam, nach 20 bis 30maligem Aufleuchten wurde das Licht zu schwach, um es weiter beobachten zu können. Das Aufleuchten in der kleinen Kugel des MC LEODs war von geringerer Zahl und kürzerem Zeitabstand, wie in der größeren Kugel der Pumpe. In der Entladungsröhre konnte nur am Beginn ein einmaliges Aufleuchten wahrgenommen werden.

Das periodische Leuchten trat auch bei Verwendung von vollkommen trockenem O_2 ($1\frac{1}{2}$ Jahre mit P_2O_5 in Berührung) auf, ist also nicht an die Ggw. von Wasserdampf gebunden (wie es RAYLEIGH behauptet). Es ist weiterhin nicht bedingt durch die Anwendung langer enger Glasrohre, durch welche O_2 nur langsam zuströmen kann, es trat auch bei Weglassung der Spirale auf. Beimengung von Wasserdampf zum Reaktionsgemisch hat keine wesentliche Verstärkung der period. Leuchterscheinungen zur Folge. Letztere spielen sich in folgender Reihenfolge ab: sie beginnen mit einem kurzem Aufleuchten beim Einleiten des Gases, worauf vollkommene Verdunklung eintritt, nachher beginnen period. fortlaufend schwächer werdendes Leuchten, welches langsam abklingt. Vf. nimmt an, daß zum Auftreten der Leuchterscheinungen P u. O einen bestimmten Dampfdruck besitzen müssen. Die Kugel ist mit einer dünnen Schicht von P bedeckt und mit P-Dampf erfüllt. Beim Eintreten von O_2 wird der P-Dampf verbraucht, es tritt das erste Aufleuchten auf. In dem Rundkolben bleibt zurück unverbrauchter O_2 u. Phosphoroxyd. P verdampft von neuem von der Wandung; sobald der zur Rk. erforderliche Dampfdruck erreicht ist, tritt das erste Aufleuchten auf. Die folgenden entstehen in analoger Weise. Da der Druck des O_2 ständig abnimmt, kann P rascher verdampfen, wodurch die Zeitintervalle kürzer werden. Die Leuchterscheinungen sind am stärksten in der allernächsten Nähe der Gefäßwandungen. Sie bleiben aus, wenn das Reaktionsgefäß nur mit P-Dampf erfüllt ist u. auf den Wandungen kein P niedergeschlagen ist. In diesem Fall tritt nur ein einmaliges Aufleuchten auf. — Außer diesem period. Leuchten mit Zeitintervallen von 10–20 Sek., wurden solches mit einem Intervall von 10–15 Min. beobachtet in der Töplerpumpe, deren Wandungen mit P verunreinigt war. Die zur Rk. erforderliche Menge O_2 kann durch die langen engen Glasrohre bei dem sehr niederen Druck nur langsam eindringen, wodurch das lange Intervall hervorgerufen wird. Bei jedem Aufleuchten wird der ganze O_2 verbraucht. Verhindert man den weiteren Zutritt von O_2 , so bleiben die Leuchterscheinungen aus. (Philos. Magazine [6]. 45. 1132–39. London, Univ.).

L WOLF.

A. A. Wanscheidt und W. M. Tolstopjatow, *Über die Darstellung von Phosphortrichlorid in Laboratorien und in der Technik*. Es wird ein metall. App. beschrieben, der täglich 6 kg PCl_3 aus Cl_2 u. gelbem P herstellen läßt. Das Prinzip

des Verf. ist das von GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 650; C. 1901. I. 925). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 251—69. 1920. Städt. Chem.-pharm. Lab. Petrograd.)

BIKERMAN.

A. A. Wanscheidt und W. M. Tolstopjatow, *Über die Darstellung von Phosphoroxchlorid bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Chlor auf Phosphortrichlorid* (Vgl. vorst. Ref.) Die Rk. $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$ wurde benutzt, um POCl_3 in größerem Maßstabe darzustellen. Die dazu dienenden App. werden beschrieben u. mit Figg. erläutert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 270—84. 1920. Städt. Chem.-pharm. Lab. Petrograd.)

BIKERMAN.

Junzô Ôkubo, *Die Absorption von CO_2 im kurzwelligen Ultrarot*. Das bereits von G. HERTZ u. E. v. BAHR festgestellte Absorptionsmaximum des CO_2 bei $2,7 \mu$ wird mit dem Ultraspektrographen und RUBENSscher Thermosäule im Gebiete von $3,0$ bis $2,3 \mu$ genau untersucht. Es besteht aus einer Reihe von einzelnen Zacken. Die einzelnen Absorptionsmaxima (18 schwache, 3 intensivere) beweisen, daß die Absorptionsbanden dreiatomiger Moll. sich analog verhalten, wie die bisher aufgelösten Rotationschwingungsbanden zweiatomiger Moll. wie z. B. von HCl . (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [1]. 12. 39—43).

L. WOLF.

William J. Pops, *Eine Untersuchung über Calciumcarbid*. III. (II. vgl. Chemistry and Ind. 42. 117; C. 1923. III. 182.) Es werden die Begriffe „organ. Verb.“ u. „Synthese“ erörtert, u. es wird anschließend nachgewiesen, daß CaC_2 eine synthet. organ. Verb. ist. (Chemistry and Ind. 42. 169—72.)

RÜHLE.

Carl Faurholt, *Über die Prozesse „ $\text{NH}_4\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ “ und „ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ “*. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser III. 20. 1—119. — C. 1922. I. 632.)

BEHRLE.

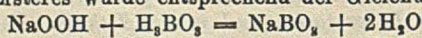
C. A. Jacobson, *Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Maximalkonzentration der Säure bei Zimmertemperatur*. Der Gehalt der Handelssäure schwankt meistens zwischen 10 u. 25% u. übersteigt nur selten 30%. Bei den Verss. des Vfs. gelang es, durch fraktionierte Dest. ihrer wss. Lsg. unter vermindertem Druck eine Säure mit 60,92% H_2SiF_6 darzustellen, welche als die konzentrierteste, bei 20—22° darstellbare Säure anzusehen ist. Sie ist wahrscheinlich unbegrenzt lange haltbar. Mit zunehmendem Gehalt der Fl. in dem Destilliergefäß wächst auch der Gehalt des Destillats an der Säure, wahrscheinlich deshalb, weil durch die Luftpumpe von Zeit zu Zeit etwas Wasserdampf entfernt wird. Schließlich sind vermutlich die Fl. im Destillationskolben u. in der mit ihm fast verbundenen Vorlage von gleicher Zus. (Journ. Physical Chem. 27. 577—80. JOHN HOPKINS UNIV.)

BÖ.

M. Le Blanc und R. Zellmann, *Beitrag zur Aufklärung der Konstitution der Persalze unter besonderer Berücksichtigung der Percarbonate und Perborate*. Die von WOLFFENSTEIN u. PELTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 280; C. 1908. I. 1146) dargestellten Salze $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ u. NaHCO_4 sind durch Abänderung der von ihnen angegebenen Methode in erheblich größerer Reinheit erhalten worden. Die Verb. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ unterliegt, wie gezeigt wurde, in gleicher Weise wie die entsprechenden Persulfate u. Perphosphate einer hydrolyt. Aufspaltung, die hier zur B. der Verb. NaHCO_4 führt. Dieser Sachverhalt war bisher nicht erkannt worden, jedenfalls weil die Aufspaltung des Percarbonats weit schneller u. vollständiger erfolgt, als die der anderen Dipersalze. — b) Es wird darauf hingewiesen, daß allen scheinbar verschiedenen Darst.-Methoden des Natriumperborats die Rk.:



zugrunde liegt. Diesem Perborat wurde die Bezeichnung Pseudoperborat gegeben. — c) Ferner wurden zwei neue Perborate dargestellt, das echte Na-Perborat u. das K-Pseudoperborat. Ersteres wurde entsprechend der Gleichung:



gewonnen, während letzteres durch Zugabe von 3%ig. H_2O_2 zu verd. KBO_3 -Lsgg.

erhalten wurde. — Es wird der Einfluß von Stromdichte u. Temp., sowie des Ausgangsmaterials auf die Stromausbeute bei der elektrolyt. Darst. von Percarbonat bezw. Perborat studiert.

Ferner gibt Vf. eine Klassifizierung der Persalze u. legt den engen Zusammenhang von Di- u. Monoperverbb. dar. Die Ergebnisse dieser Unterss. waren: a) Bisweilen werden die Diperverbb. Rkk. zugeschrieben, die den aus ihnen durch Hydrolyse entstehenden Monoperverbb. eigentümlich sind. — b) Die Basizität der Monoperverbb. ist $n - 1$, wenn n die Basizität der n . Verbb. ist. Die echten Perborate nehmen eine Sonderstellung ein. — Sodann werden die Hilfsmittel beschrieben (Riesenfeldsche Rk. mit KJ u. die Messung der Dissoziationsspannung des aus den Additionsverbb. abgespaltenen H_2O_2) u. auf Na-Perborate u. Na-Percarbonate angewendet, die zur Entscheidung „echtes Persalz oder Additionsverb. mit H_2O_2 “ zur Verfügung stehen. Von den in der Literatur beschriebenen Percarbonaten erwiesen sich $NaHCO_3$ u. $Na_2C_2O_6$ als echte Persalze, $Na_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ als der Formel $Na_2CO_3 \cdot H_2O, \frac{1}{2}H_2O$ entsprechend u. die von WOLFFENSTEIN u. PELTNER angegebene Verb. Na_2CO_3 als Gemisch von $NaOOH$ u. $NaHCO_3$. Das von v. GIRSEWALD u. WOLOKITIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 865; C. 1909. I. 1384) dargestellte K-Perborat wurde als ein echtes Persalz erkannt, während in dem bisher allein bekannten Na-Salz das H_2O_2 abweichend von den bisherigen Anschauungen als komplex gebunden angenommen wurde. Schließlich ergaben sich auf koordinativer Grundlage gewisse Regelmäßigkeiten. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 179–87. 192–98. Leipzig)

REGLIN.

Er. Toporescu, *Über die Darstellung von Natriumbicarbonat.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 870; C. 1922. III. 1115.) Vf. untersucht das Gleichgewicht $NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NH_4Cl + NaHCO_3$ bei 35° und 50° u. teilt die Ergebnisse in Tabellen mit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 268–270. 1922.) Jos.

J. F. Ponomarew, *Saure Natriumborate.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 229–40. 1917. — C. 1915. I. 595.)

BIKERMAN.

Richard Grün und Karl Blehl, *Das Dreistoffsystem „Kalk-Kieselsäure-Tonerde“.* Durch die vorgenommenen Schmelzen wurden folgende zu erwartende Verbb. festgestellt: Tricalcium-, Bicalcium-, Tricalciumbi- u. Calciumsilicat; Tricalcium-, Pentacalciumtri-, Calcium- u. Tricalciumpentaaluminat; Aluminiumsilicat; Bicalciumaluminiumsilicat; Calciumaluminiumbiscicat; Calcium-, Aluminiumoxyd u. Siliciumdioxid; das von JAENECKE entdeckte $8CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ wurde nicht festgestellt. Die in die Gruppe der Calciumsilicate gehörenden Schmelzen, geordnet nach den Feldern CaO , $2CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$, werden, auch betreffs ihres Mkr. Befundes, besprochen. Auch in den Gruppen Aluminiumsilicate u. Ca-Aluminate wurden die zu erwartenden Verbb. gefunden. Eine tabellarische Zusammenstellung der Schmelzen über deren kristallograph. u. opt. Eigenschaften schließt die Arbeit (Zement 12. 3–5. 10–11. 18–19. 26–27. 34–35. 44–45. 111–13. 120–21. 126–27. Düsseldorf.)

WECKE.

N. S. Kurnakow und S. F. Shemtschushny, *Das Gleichgewicht des Systems Chlornatrium und Magnesiumsulfat in Anwendung auf natürliche Salzlaken.* Das System $NaCl + MgSO_4$ hat bei 0° vier u. bei 25° sieben Kristallisationsfelder, welche ein anschauliches Bild der Abscheidung von $NaCl$, Glaubersalz, Tenardit, Astrachanit u. a. beim Verdunsten des W. der verschiedenen Salzseen des Aralo-Kaspischen Gebiets geben. Das experimentelle Material deckt sich vollständig mit dem Gleichgewichtsdiagramm. Bei Änderung der Temp. verschieben sich die Pole der isotherm. Felder geradlinig, u. ihre Achsen behalten bei allen Umwandlungen ihre invariante Lsg. Alle Polyeder solcher chem. Gleichgewichtskomplexe bilden geschlossene, lineare Systeme, u. die Eulersche Formel über Zusammenhang zwischen Punktzahl der Linien u. Flächen ist auf sie anwendbar.

Die Isotherme gesätt. Lsgg. stellt ein topolog. Komplex vor, begrenzt durch eine Randlinie. Bei Wegnahme einer bestimmten Anzahl linearer Abschnitte wird der geschlossene Komplex aufgeschlossen u. verwandelt sich in einen Krystallisationsbaum. Der End- oder „eutonische“ Punkt des Krystallisationsbaumes ist allgemein für alle Krystallisationswege des Systems u. hat ähnliche Bedeutung wie der eutekt. Punkt im Schmelzdiagramm. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 1—59. 1920. Petrograd.)

OEHREN.

Arnold Weston, *Das quaternäre System Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat-Ammoniumsulfat-Wasser*. Die ternären Systeme K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O , $MgSO_4$ · $(NH_4)_2SO_4$ · H_2O u. K_2SO_4 · $(NH_4)_2SO_4$ · H_2O werden bei 30°, das zweite auch bei 60° u. das dritte bei 25° teils systemat. neu untersucht, teils werden die Ergebnisse früherer Unters. ergänzt. Die Ergebnisse der Unters. des quaternären Systems K_2SO_4 · $MgSO_4$ · $(NH_4)_2SO_4$ · H_2O sind in einer Figur zusammengestellt. Als feste Phasen kommen bei 30° $MgSO_4$ ·7 H_2O , Mischkrystalle von K_2SO_4 u. $(NH_4)_2SO_4$ (als $[K_2(NH_4)_2]SO_4$ bezeichnet) u. Mischkrystalle der Doppelsalze Kalium- u. Ammonium-Schönit (S_{K-NH_4}) in Betracht. Die Isotherme zeigt daher drei Felder, die in ihnen liegenden Punkte sind mit jeder dieser drei festen Phasen gesätt. Die Sättigungsfelder sind voneinander durch die Sättigungskurven getrennt, deren Punkte Lsgg. entsprechen, die mit zwei der festen Phasen gesätt. sind. Die Einzelheiten der Unters. sind im Original nachzulesen. Hinsichtlich der Krystallisation des Schönits aus ternären u. quaternären Lsgg. kann man deshalb die folgenden Schlüsse ziehen: Aus ungesätt. Lsgg. des Doppelsalzes scheidet sich beim Einengen zunächst immer erst das einfache Salz K_2SO_4 u. nicht das Doppelsalz aus. Aus ungesätt. Lsgg., die durch Auflösen von K- u. NH_4 -Schönit dargestellt wurden, kann sich bei Zunahme der Konz. zunächst ein aus den beiden Doppelsalzen bestehender Mischkrystall ausscheiden.

Auf eine kurze Strecke durchschneidet die Linie S_K — S_{NH_4} das Sättigungsfeld der Mischkrystalle der einfachen Salze $[K_2(NH_4)_2]SO_4$. Die Zus. dieser Mischkrystalle läßt sich nicht durch S_K u. S_{NH_4} allein ausdrücken, d. h. das System S_K — S_{NH_4} — H_2O ist in diesem Gebiet nicht mehr ternär. Hinsichtlich der Ausscheidung des NH_4 -Schönits aus ternären u. aus quaternären Lsgg. läßt sich folgendes sagen. Aus ungesätt. Lsgg. des NH_4 -Schönits scheidet sich beim Einengen das Doppelsalz selbst aus; aus ungesätt. Lsgg., die durch Auflösen eines Gemisches von Schönit u. NH_4 -Schönit in W. hergestellt sind, kann sich beim Einengen zunächst ein Mischkrystall der einfachen Salze ($(NH_4)_2SO_4$ u. K_2SO_4) ausscheiden.

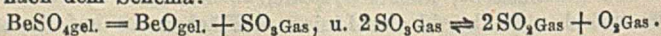
Das Gleichgewicht S_K — S_{NH_4} — H_2O (bei 30°) findet noch eine gesonderte kurze Besprechung. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1223—37. 1922. Manchester.)

BÖTTGER.

William Bell Lee und **Alfred Charles Egerton**, *Heterogene Gleichgewichte zwischen den Chloriden vom Calcium, Magnesium, Kalium und ihren wässerigen Lösungen*. Gegenstand der Unters. war die Best. des Gleichgewichtes in den ternären Systemen $CaCl_2$ — KCl — H_2O und $CaCl_2$ — $MgCl_2$ — H_2O , in dem das Doppelsalz Tachhydrit vorkommt, bei 25°. In 2 Figuren sind die Gleichgewichtsdiagramme der beiden Systeme gegeben. Außerdem wurden beim ersten System die DD. u. Viscositäten der monovarianten Lsgg. (mit KCl als Bodenkörper) gemessen. Weitere Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 706—16. Oxford, Clarendon Lab.)

BÖTTGER.

G. Marchal, *Über die Dissoziation von Berylliumsulfat*. Wasserfreies $BeSO_4$ zers. sich nach dem Schema:



Vf. hat innerhalb der absol. Temp. 863° u. 1103° die Partialdrucke von SO_2 , O_2 , SO_3 u. den Gesamtdruck bestimmt u. die Gleichung

$$\log p_{\text{SO}_2} = -14907/T - 14,10 \log T + 57,97$$

gefunden. Die Rk.-Wärme ist bei $15^{\circ} - 60$ cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 270-272. 1922.)

JOSEPHY.

E. Moles und F. González, Über das Ammoniumbichromat. Da die bisherigen Angaben über die Zers. des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auseinandergehen, untersuchen die Vf. die Eigenschaften des reinen Salzes: *D.* bei 25° : 2,1600; *Löslichkeit* (g Salz in 100 g Lsg.) 16° : 23,88, 25° : 28,63; *Lösungswärme* bei 16° (1 Mol. Salz in 540-580 Molen W.): -12,904 kcal. *Bildungswärme* bei 16° (aus CrO_3 , aq u. verd. NH_4OH , aq; Endkonz. wie oben) +23,275 kcal. (ferner wird die *Verdünnungswärme* der beiden Ausgangslösungen gemessen). Bei $225 \pm 1^{\circ}$ beginnt die langsame Zers. des festen Salzes. Die Rk. ist nicht einfach: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$, sondern es entsteht auch NH_3 u. salpetrige Säure. Die Nebenrkk. sind bei langsamem Verlauf der Zers. am stärksten, vorausgesetzt daß diese nicht explosiv verläuft. Der N_2 -Verlust beträgt bestenfalls ca. 10%. Es bleibt nicht Cr_2O_3 zurück, sondern schwarzes, hygroskop. CrO_3 , das in HCl unl. ist. Die *magnetische Suszeptibilität* des *Chromdioxyds* ist $+42 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$, die des Cr_2O_3 $+26 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$. Die Konst. ist

nach seinen magnet. Eigenschaften wahrscheinlich $\text{Cr} < \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}$. (Anales soc. espanola

Fis. Quim. 21. 204-12. Madrid.)

W. A. ROTH.

Erik Liebreich, Über elektrolytische Chromabscheidung. Vf. knüpft an eine Arbeit von SARGENT an (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 479; C. 1921. IV. 646) u. stellt fest, daß die Stromspannungskurven für die elektrolyt. Abscheidung von Cr aus H_2CrO_4 -Lsg. bei Zusatz von H_2SO_4 nicht aus zwei Ästen, sondern aus deren vier bestehen, u. daß demnach an der Kathode eine Red. in dreifacher Stufenfolge vor sich geht, bis es zur Abscheidung des Metalles kommt. In jeder Chromsäure, ob angesäuert oder nicht, oder ob mit $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ als Zusatz oder nicht, treten diese 4 Äste der Stromspannungskurve auf. Der Unterschied besteht darin, daß in stark sauren Lsgg. der Strom zu dem Aste, welcher der Cr-Abscheidung entspricht, erst bei sehr hohen Stromdichten vor sich geht, während bei Lsgg., die ganz verschwindende Mengen freier H_2SO_4 enthalten, die Sprünge vom 1. bis zum 4. Aste schon kurz nach der Zersetzungsspannung auftreten. Der Vorgang der Metallabscheidung erfolgt offenbar in der Weise, daß sich auf der Kathode bei niedriger Stromdichte Hydroxyde des Cr abscheiden, die dann mit steigender Stromdichte u. zunehmender H_2 -Entw. bis zu einem chromreichen Hydroxyd reduziert worden. Dieser zweiten Wertigkeitsstufe verdankt dann das Metall seine Entstehung. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 208-10. Berlin-Charlottenburg, Chem.-Techn. Reichsanstalt.)

REGLIN.

T. J. Webb, Die freie Energie und Bildungswärme des Zinkjodids. Die EK. der Kette 10%/ig. Zn-Amalgam [gesätt. Lsg. von ZnJ_2] $\text{AgJ}_2 - \text{Ag}$, in welcher der stromliefernde Vorgang durch die Gleichung: $\text{Zn} + 2\text{AgJ} = \text{ZnJ}_2 + 2\text{Ag} + \text{Q}$ cal. ausgedrückt wird, wurde bei 25° zu 0,39872 Volt gefunden. Ihr Temperaturkoeffizient ist -0,000094 Volt/Grad. Aus diesen Daten berechnet sich unter Anwendung der Bildungswärme des AgJ (15,1 Cal.) diejenige des ZnJ_2 zu 49,9 Cal. Die direkte calorimetr. Best. ergab 49,8 Cal. (Journ. Physical Chem. 27. 448-54. Princeton [N. J.]

BÖTTGER.

G. Grube und H. Metzger, Die elektrolytische Darstellung der Alkalipermananganate durch anodische Auflösung des Mangans unter Mitwirkung überlagerten Wechselstroms. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 29. 17; C. 1923. III. 285.) Es wurde die elektrolyt. Darst. des KMnO_4 durch anod. Auflösung von Elektrolytmangan in 4- u. 6-n. K_2CO_3 -Lsg. untersucht mit dem Ergebnis, daß dieser Prozeß bei Zimmer-

temp. nur mit unbefriedigender Stromausbeute verläuft u. auch bei Überlagerung der Mn-Anode mit Wechselstrom nur wenig verbessert wird. Eine Erhöhung der Stromausbeute tritt bei mittleren Wechselstromdichten auf, während sie bei hoher Wechselstromdichte unter die der reinen Gleichstromelektrolyse heruntergeht. — Es wird gezeigt, daß die günstige Wrkg. des Wechselstroms bei der Darst. des KMnO_4 darauf beruht, daß derselbe der Verarmung der Anodenschicht an Alkali entgegenwirkt. Die bei hohen Wechselstromdichten auftretende Verschlechterung der Stromausbeute am KMnO_4 beruht auf der depolarisierenden Wrkg. des Wechselstroms, welche veranlaßt, daß die Manganatbildung in den Vordergrund tritt. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 100–5. Stuttgart.)

REGLIN.

D. Yovanovitch, *Über die chemischen Eigenschaften des Mesothorium 2*. Nach der Regel von FAJANS kann jeder Nd. in einer Lsg. ein radioaktives Element adsorbieren, wenn die entsprechende Verb. des radioaktiven Elementes in dieser Lsg. unl. ist. Für Mesothorium 2 kann man Elemente, die unl. Hydroxyde bilden, also Fe, Al, Zr, La oder Nd wählen. Um reines MesTh 2 zu erhalten wendet Vf. folgendes Vert. an: Er geht von einem Nd. von BaCl_2 in konz. HCl auf, welcher MesTh 1, Th X u. Ra adsorbiert, während Mesothorium 2, Radiothorium u. der akt. Bestandteil gel. bleiben. Wenn diese Fällung mehrmals wiederholt wird, bleibt fast reines MesTh 2 in Lsg., welches mit Fe-, Al- oder Salzen von seltenen Erden gefällt wird, daraus läßt man ThC u. ThB durch PbS oder Bi_2S_3 adsorbieren. Das At.-Gew. von MesTh 2 ist 228,12, es ist ein Isotop zum Ac, u. nähert sich in seinen Eigenschaften den seltenen Erden, besonders dem La. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 307–309. 1922.)

JOSEPHY.

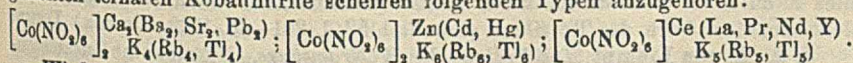
J. J. Haak, *Experimentaluntersuchung über die Adsorption von Luft durch Quecksilber und der Unterschied zwischen den optischen Eigenschaften des flüssigen und festen Quecksilbers*. (Vgl. Dissertation, Amsterdam 1918.) Vf. stellt zunächst fest, daß eine Luftschicht, die von Hg adsorbiert wird, einen Einfluß auf die Größe der ellipt. Polarisation des Hg ausübt, und widerlegt so die Zweifel älterer Autoren wie WIENER u. DRUDE (vgl. Ann. der Physik [4] 31. 634 [1887] u. 36. 549 [1889].) Er untersucht weiterhin die Art, wie das Lager anwächst u. welche Dicke es erreicht. Gemäß der Theorie DRUDES (vgl. Lehrbuch der Optik 1912, S. 260) über die metall. Reflexion sind die Amplituden, falls das polarisierte Licht geradlinig durch ein Metall reflektiert wird, in der Einfallsebene u. in der Ebene senkrecht dazu um einen bestimmten Betrag vermindert, der für beide verschieden ist. Zu gleicher Zeit stellt sich zwischen beiden Arten ein Phasenunterschied ein, den Vf. mit Hilfe eines Babinetkompensators mißt. Er benutzt für seine Verss. ein Vertikalgoniometer, verbunden mit Polarisator u. Analysator. Das benutzte Licht wird vorher monochromat. gemacht. Betreffs apparativer Anordnungen vgl. SISSINGH (Archives néerland. sc. exact. et nat. 20. 171 [1886]). In Vorverss. weist Vf. einen Einfluß einer oberflächlichen Luftschicht auf die ellipt. Polarisation nach. Die Hauptverss. werden mit sorgfältig im Vakuum dest. Hg. ausgeführt. Vf. leitet einen Brechungsindex für die Lufthaut $n = 4,0484$ u. die Dicke der adsorbierten Schicht $L = 1,6 \mu\mu$, d. h. etwa 5 Molekellagen ab.

Im Anschluß an die Verss. stellt Vf. fest, daß Erstarrung der Oberfläche auf die Phasenänderung durch Reflexion keinen Einfluß hat. Die wagerechte Lage der Oberfläche ändert sich beim Erstarren nicht, da sonst Unstimmigkeiten bei den Kompensatorablesungen hätten eintreten müssen. Beim Erstarren lassen sich mehr oder minder starke Kräuselungen auf der Hg-Oberfläche nicht vermeiden. Diese haben eine Phasendifferenz jedoch nicht zur Folge, wodurch die Tatsache bestätigt wird, daß selbst dicke Striche keine Phasenunterschiede auf spiegelnden Oberflächen hervorrufen. Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß erstarrtes Hg sich nicht immer in demselben Spannungszustand befindet. Die Hypothese von

LUMMER u. SORGE (Ann. der Physik [4] 31. 325 [1910]), nach welcher ellipt. Polarisation des reflektierten Lichtes wenigstens zum Teil von Druck u. Spannung der Oberfläche abhängt, hält Vf. mindestens für Hg für ungenau. (Archives néerland. sc. et nat. [III. A.] 6. 198—214. Amsterdam, Univ.) LINDNER.

C. A. Reeser, *Eine neue Art guter Einstellung des Babinetkompensators sowie seine Anwendung zur Messung der wahren optischen Konstanten des Quecksilbers und zur Untersuchung der Bildung von Oberflächenschichten.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. setzt die Unterss. HAAKS fort u. bestimmt die opt. Konstanten des reinen Hg im ganzen Gebiet des sichtbaren Spektrums. Er beschreibt zunächst rein apparative Verbesserungen für die Anordnungen der Lichtquellen, des Polarisators u. des Babinetkompensators. Er erreicht mit Hilfe einer guten Einstellung, daß die schwarze Bande der Nicols ganz ihren Wert als Beobachtungsmittel hat u. sich infolgedessen die Lagen des Polarisators u. des Analysators sehr genau bestimmen lassen. Vf. stellt fest, daß Oberflächenschichten die Ablesungen des Kompensators erhöhen. Wegen des störenden Einflusses der Oberflächenhäutchen reinigt Vf. das Hg dadurch, daß er es tropfenweise zwei HNO_3 -Strahlen passieren läßt, mit W. wäscht, durch zwei Strahlen von KOH-Lsg. schickt, mit angesäuertem W. wäscht, filtriert u. trocknet. Das gereinigte Hg wird doppelt dest. u. vor der Benutzung durch einen zu einer feinen Spitze ausgezogenem Trichter in den Versuchsspp. eingefüllt. Die Wellenlängen liegen für 7 verschiedene filtrierte Arten monochromat. Lichtes zwischen 669 u. 436 $\mu\mu$. Die Lichtarten sind 5 A, Rubinglas, Hg (gelb), 5 C, Hg (grün), 3cB + 4cA u. Hg (blau). Vf. bestimmt für dieselben Lichtarten den Haupteinfallswinkel ($80^\circ 40'$ bis $76^\circ 21'$), das Hauptazimut ($34^\circ 20'$ bis $38^\circ 2'$), den Brechungswinkel für n. Einfall (2,248 bis 0,995) sowie den Absorptionskoeffizienten (5,614 bis 3,754). Zum Schluß ermittelt Vf. für verschiedene Oberflächenschichten, die er künstlich auf reinem Hg erzeugt, die Werte für den Brechungsindex der Oberflächenhaut u. für ihre Dicke. Er untersucht Systeme mit Schichten Zigarrenrauch, Luft u. Öl. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III. A.] 6. 225—252. Amsterdam.) LINDNER.

V. Cuttica und F. Gallo, *Die Elemente der seltenen Erden in ternären Nitraten.* (Vgl. CUTTICA u. PAOLETTI, Gazz. chim. ital. 52. II. 279; C. 1923. III. 526.) Da die Metalle der seltenen Erden fast so elektropositiv sind wie die Erdalkalien, war anzunehmen, daß sich auch von ihnen ternäre Nitrite herstellen lassen; das geht in der Tat mit Elementen vom Cer- wie vom Yttriumtypus, aber nur mit den Nitraten von Co, Ni u. Cu. Einzig u. allein die ternären Nitrite der seltenen Erden mit Co gehören einer festummissenen Klasse an mit dem Komplex $(\text{Co}[\text{NO}_2]_6)$. Aus prakt. Gründen beschränken sich die Vff. auf die ternären Nitrite des Ce^{III} . Das Ceronitrit ist bislang für sich nicht bekannt, die ternären Salze, in denen das Ceronitrit auftritt, sind also als echte Komplexsalze zu betrachten. Es gelingt Vff., das Ceronitrit, etwas durch bas. Salz verunreinigt, herzustellen; das Ce^{III} ist also elektropositiver als Tl^{III} u. Bi^{III} . Zu der Lsg. eines Co-Salzes u. überschüssiger Ce-Salzlsg. wird KNO_3 in großem Überschuß gefügt, es fällt das reingrüne $2\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{Ce}(\text{NO}_2)_6 \cdot 5\text{KNO}_3$ aus, das sich in der Wärme u. in verd. Lsgg. zers. u. gelbes Kobaltokaliumnitrit ausscheidet, analog den früher untersuchten ternären Kobaltnitraten. Entsprechend wird das analoge Rubidiumkobaltoceronitrit (grün) u. das Thallokobaltoceronitrit (schwarzbraun) dargestellt. Verb. gegen W. u. Wärme analog dem K-Salz. Verd. k. Säuren scheiden langsam $\text{Me}_3\text{Ce}(\text{NO}_2)_6$ aus. Alle bisher dargestellten ternären Kobaltnitrite scheinen folgenden Typen anzugehören:



Wieder sind die Ni-Doppelsalze von den komplexeren des Co verschieden: dargestellt werden in analoger Weise: fleischrotes, mit hellgrüner Farbe ll. $3\text{Ce}(\text{NO}_2)_6 \cdot 5\text{Ni}(\text{NO}_2)_6 \cdot 13\text{KNO}_3$ u. hellkastanienbraunes, an der Luft ebenso haltbares,

ll. $2 Ce(NO_3)_6 \cdot 6 Ni(NO_3)_2 \cdot 7 TiNO_2$. In Lsg. scheinen neben dem bekannten Komplexion $(Ni[NO_3]_6)'''$ auch andere, weniger komplexe Ionen vorhanden zu sein. Noch lockerer sind die Komplexsalze des Cu: dargestellt werden aus ganz neutralen Salzlsgg. durch Zusatz von viel $NaNO_2$: sl. mit grüner Farbe in Lsg. gehendes, schwarzes $3 Ce(NO_3)_6 \cdot 4 Cu(NO_3)_2 \cdot 15 NH_4NO_2$, an der Luft etwas haltbareres $Ce(NO_3)_6 \cdot 4 Cu(NO_3)_2 \cdot 12 KNO_2$ u. noch haltbareres $Ce(NO_3)_6 \cdot 3 Cu(NO_3)_2 \cdot 5 TiNO_2$. (Gazz. chim. ital. 53. 374—79. Florenz.) W. A. ROTH.

G. Canneri und G. Perina, *Doppelhalogenide von Wismut und Thallium*. Vf. beschreiben ein Tl^I-Bi^{III} -Bromid, ein Tl^I-Bi^{III} -Jodid, auf dessen Eigenschaften sie eine jodometr. Bi-Best. begründet haben, u. zwei komplexe Tl^I-K-Bi^{III} -Rhodanide. — *Dithallowismutpentabromid*, Tl_2BiBr_5 . Zu Bi-Carbonat in HNO_3 wurde KBr zugefügt; aus der gelben Lsg. fällt nach Zusatz von Tl_2SO_4 ein mkr. krystallin. Nd. aus. Zers. sich mit W. in $TlBr$, Bi-Oxybromid u. Br. Aus saurer Lsg. in cedernholzgelben Blättchen. — *Dithallowismutpentajodid*, Tl_2BiJ_5 , aus sauren, Bi u. überschüssiges Tl enthaltenden Lsgg. durch KJ; kommt aus stark HCl-saurer Lsg. in roten Krystalltafeln. In W. 1:20000 löslich. — *Jodometr. Best. des Bi*. Da sich nach Fällung des Pentajodids keine Spur Bi im Filtrat findet, eignet sich diese Rk. wegen der charakterist. Farbe u. der geringen Löslichkeit des entstandenen Jodids sowohl zur qualitativen, als auch zur quantitativen Best. des Bi, solange keine anderen ebenfalls wl. Jodide bildende Elemente zugegen sind. Eine Bi-Salzlsg., die 0,029 g Bi im l enthielt, gibt mit einem Tl^I -Salz u. KJ noch einen reichlichen roten Nd. u. nach weiterer Verd. noch einen ziegelroten Reflex, während H_2S im 1. Falle eine schwache Bräunung, im 2. Falle überhaupt keine Rk. liefert. Die quantitative Best. kann volumetr. nur indirekt ausgeführt werden, da das Ende der Rk. nicht scharf genug zu erkennen ist. Man versetzt daher die HCl-saure Bi-Salzlsg. mit einem Überschuß titrierter KJ-Lsg. u. fügt allmählich eine ebenfalls titrierte Tl_2SO_4 -Lsg. hinzu, bis statt des roten Doppeljodids das gelbe TlJ auszufallen beginnt. Dann filtriert man durch einen Goochtiegel, wäscht den Nd. mit absol. A. u. bestimmt im Filtrat das überschüssige KJ. Ist e die angewandte Jodmenge, b die mit den beiden Tl-Atomen des Doppeljodides verbundene u. c die überschüssige Jodmenge, so erhält man den Bi-Gehalt durch die Formel:

$$Bi = \frac{208}{380,46} [a - (b + c)].$$

Tl^I-Bi^{III} -Fluoride konnten nicht erhalten werden. — *Thallowismutrhodanide*: Sowohl durch Behandlung einer H_2SO_4 -sauren Bi- u. Tl haltigen Lsg. mit KCN, als auch nach Zusatz von Tl_2CO_3 zu einer Lsg. von $Bi(CNS)_3$ in HCNS haben Vf. hellgelbe Ndd. erhalten, die jedoch nicht einheitlich sind u. noch weiße $TlCNS$ -Krystalle einschließen. Ebenso wenig erhielten sie wohl definierte Verbb., als sie alkohol. Lsgg. des von VANINO u. HAUSER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 28. 219; C. 1901. II. 1149) dargestellten $K_5[Bi(CNS)_6]$ mit Tl^I -Acetat versetzten. Nur wenn auf 1 Mol. $K_5[Bi(CNS)_6]$ genau 1 oder 2 Mol. Tl^I -Acetat kommen, ergeben sich pomeranzengelbe Ndd. konstanter Zus. u. zwar: 1. das greller gefärbte *Dikaliummonothallowismuthezarhodanid*, $K_2Tl[Bi(CNS)_6]$, u. 2. *Monokaliumdithallowismuthezarhodanid*, $KTl_2[Bi(CNS)_6]$. Alle Verss., das K völlig durch Tl zu ersetzen, sind negativ verlaufen; versetzt man das K-Salz mit einem Überschuß von Tl^I -Salz, so erhält man einen weißen voluminösen Nd. von $TlCNS$. Die Ursache, daß nicht alles K durch Tl^I substituiert wird, liegt nach Ansicht der Vf. im schwächeren elektropositiven Verh. des Tl. (Gazz. chim. ital. 52. I. 241—46. 1922. Florenz.) DEHN.

J. A. M. van Liempt, *Die Fällung der Wolframsäure*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Literatur. Die Verss. wurden in einem Rohr mit 3 Schenkeln ausgeführt. In den einen Schenkel wurde Na_2WO_4 -Lsg. verschiedener Konz., in den andern Säure derselben Normalität in Mengen 1:1, 1:2 u. 1:5 gefüllt, der dritte

trächtlicher Größe anwuchsen u. die V. von gediegenem Pt bilden. Geolog. Unters. u. die Makrostruktur der Gesteine u. Pt-Vorkommen stimmen in ihren Folgerungen überein mit den Unters. der Mikrostruktur u. den übrigen Eigenschaften. Sie stützen die von BECK (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 59. 387; C. 1908. I. 1643) ausgesprochene Annahme, daß das Pt in massiven Gesteinen magmatischen Ursprungs ist. Vgl. Tabelle u. Abbildungen im Original. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 417—60. 1919. Petrograd.)

OEHRN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. K. Grinakowski, *Über die Bildung von Vicinalflächen und von Kombinations-schraffierung*. Vf. führt mathemat. aus, daß die B. von Vicinalflächen, die keine gemeinsame Symmetrie besitzen mit der Fläche, auf der sie sich bilden, oder die dem Gesetze der rationalen Indexe genügt, als Folge der Störung des mechn. Gleichgewichts an der Grenzfläche betrachtet werden kann. Diese Gleichgewichtsstörungen sind durch Temperaturschwankungen hervorgerufen. Die Richtung der dadurch entstehenden Wärmeströmungen ist für einfachste Fälle bestimmt.

Die Grenzflächen sind bestrebt, die Temp konstant zu halten, u. leiten daher die Wärme so ab, daß die Richtung der Isotherme Brechung erfährt, u. die Wärmeströmungen sind bestrebt, zu ihnen senkrecht zu sein. Dadurch wird Deformation verursacht, deren Richtung u. Form bedingt werden durch Elastizität des Krystals, sein Raumgitter u. die Spannung an der Grenze der Berührung der Phasen-Vicinalflächen die allgemeine Symmetrie mit der Fläche besitzen, auf der sie sich bilden, u. mit Flächen, die dem Gesetze der rationalen Indexe genügen können, entstehen, wenn die Isothermen sich nicht brechen, das heißt, wenn die Wärmekapazität der Krystalle u. Lsg. einander nahe sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 974 bis 985. 1916. Göttingen.)

OEHRN.

E. Grill, *Eklogit vom Giuliano-Hügel (Pellice-Tal)*. An einer Berührungsstelle von grünlichem Gneiß u. Kalkchiefern befindet sich eine starke Linse von geschiefertem Serpentin, die eine tiefer grün gefärbte, sehr viel widerstandsfähigere Gesteinsmasse ohne jede Schieferung, *Eklogit*, umschließt. Der Eklogit besteht im wesentlichen aus durchschnittlich gleichen Mengen von monoklinem Pyroxen u. Granat. Diese Hauptbestandteile u. die Zus. des Gesamtgesteins wurden mineralog. u. chem. untersucht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 353—59. Florenz.)

BISTER.

Giuseppina Bellinzona, *Thomsonit von den Monzoni, begleitet von Cabazit*. Beschreibung eines nach Ort u. Lagerungsart neuen V. von Thomsonit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 346—48. Pavia, Univ.)

BISTER.

Gustavo Cumin, *Beobachtungen über eine tonige Umwandlung in den chloritisch-muskovitischen Schiefen des Savoyer Massivs*. Vergleichende mkr. u. chem. Unters. eines Glimmerschiefers u. seines tonigen Umwandlungsprod. Der Prozeß ist bewirkt durch die Zers. des im ursprünglichen Gestein reichlich vorhandenen Pyrits zu Limonit u. H_2SO_4 . Die letzte greift das Gestein, besonders den Chlorit u. den Biotit, an. Ein Teil der entstandenen Sulfate ist durch Regenwasser fortgeführt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 343—52.)

BISTER.

I. W. Ssamolow, *Phosphoritlager Rußlands und ihre Ausnutzung*. Der Vf. faßt die Resultate zusammen, die durch zehnjährige Unters. der russischen Phosphoritlager gewonnen wurden. Karte sämtlicher russ. Phosphoritlagern. Dieselben werden in drei Gruppen geteilt: mit 12—18%, 18—24% u. >24% P_2O_5 . Die Hauptmenge (67%) gehört der ersten Gruppe an. (Techn.-Wirtschaftl. Nachrichten [Russisch] 1922. 153—57.)

RABINOWITSCH.

M. M. Karnouchow, *Industrielle Bedeutung der Eisenerze im Olonetzgebiet*. Vf. kommt zum Schluß, daß die *Bodenerze*, die in fast allen Seen des Gebietes vor-

handen sind, nach gutem Auswaschen 35—45% Fe enthalten u. auf Martineisen umgearbeitet werden können. Die Hauptbedeutung haben jetzt die Erze im Wygosero. Nur in zweiter Reihe wären die Magneteisensteinlager im Pudoschgebirge zu berücksichtigen. (Techn.-Wirtschaftl. Nachrichten [Russisch] 1922 286—91.) RABIN.

Franz Fischer und Hans Schrader, *Bemerkungen zur Ligninabstammung der Kohle*. (Vgl. Brennstoffchemie 3. C. 1922. III. 79.) Vff. entgegenen auf die Ausführungen von MARCUSSON (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 165. C. 1922. I. 1202), JONES u. WHEELER (Enil. 1922. 91.) DONATH u. LISSNER (Brennstoffchemie 3. 231. C. 1922. IV. 717.) u. POTONIÉ (Braunkohle 20. 365. C. 1923. IV. 165.) MARCUSSONS Vers. sei nicht stichhaltig; er beweise nichts über die Abkunft der Huminsäure. Dagegen gäbe er zu, daß die Huminsäure bzw. ihre Veränderungsprodd. die wesentlichen Bausteine der Braunkohle seien. Auffallend sei, daß M. die Ergebnisse der Druckoxydation völlig unberücksichtigt lasse. Bei JONES & WHEELER liege anscheinend ein Mißverständnis bei der Übersetzung vor. DONATH u. LISSNER gegenüber machen Vff. geltend, daß die Rolle, die die Proteinstoffe bei der B. der hauptsächlichsten Kohle, der Humuskohle, gespielt haben, quantitativ von nur untergeordneter Bedeutung ist. ROBERT POTONIÉ verwechsle den chem.-bakteriellen Vorgang der Kohleb. mit Mumifizierung; Lignit sei mumifiziertes Holz, er besitze auch fast noch denselben Methoxygehalt wie Holz. (Brennstoffchemie 3. 341—43. 1922. Mülheim-Ruhr, Inst. f. Kohlenforschung.) ROSENTHAL.

M. Payá und E. Moles, *Die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs. Eine geringe Anomalie der Luft von Madrid*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 19. 283; C. 1922. III. 595.) Auf Grund zahlreicher Messungen kommen Vff. zu folgenden Resultaten: 1. Die Druckveränderungen scheinen die D. des Luft-N im gleichen Sinne zu beeinflussen, wie die D. der Luft selbst, so zwar, daß in Perioden geringen Luftdrucks der N mehr Ar enthält als sonst. 2. Die größte beobachtete Abweichung beträgt $1,3 \times 10^{-4}$. 3. Das Normalgewicht von 1 l atmosphär. N beträgt, erhalten durch 10 Messungen $L_0 = 1,25681$. 4. Die Luft von Madrid zeigt, verglichen mit der anderer Orte, eine Anomalie der D., welche Vff. auf einen Gehalt an Ozon u. erhöhten Edelgasgehalt zurückführen. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 247—54. 1922. Madrid.) SCHMELKES.

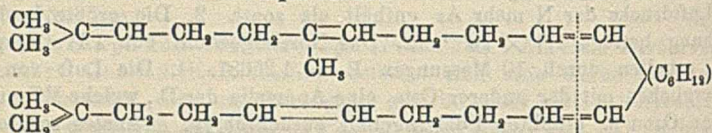
D. Organische Chemie.

W. Mason, *Die Geschwindigkeit der gleichförmigen Fortbewegung der Flammen in Paraffin-Luftgemischen*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. der Fortbewegung der Flamme mittels Photogrammen u. stellt die Ergebnisse in Kurven u. Tabellen zusammen. Für CH_4 ist die Kurve durch folgende Werte gekennzeichnet: 6% 34 cm/sec, 7% 49, 9% 84, 9,53% 91, 10,6% 84, 13,3% 23 cm/sec; die Kurven für C_2H_6 u. Propan, Butan, Pentan steigen schneller an u. fallen steiler ab. Die Höchstwerte sind: 6,05% C_2H_6 in Luft 127 cm/sec, 4,5% Propan 114 cm/sec, 3,56% Butan 113 cm/sec, 2,87% Pentan 115 cm/sec. Höchstgeschwindigkeit in einem Horizontalrohr mit 5 cm Durchmesser. (Journ. Chem. Soc. London 123. 210—14. Eskmeals Cumberland.) RASZFELD.

Riko Majima und Bannosuké Kubota, *Über die chemische Konstitution des Squalens*. Dem in verschiedenen Haifischlebertranen in Mengen von 30—88% aufgefundenen ungesätt. KW-stoff Squalen ist von seinem Entdecker TSUJIMOTO die Formel $C_{30}H_{50}$ zuerteilt worden (vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 8. 889; C. 1918. I. 638). Der von CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. London 111. 56; C. 1917. II. 153) aufgefundenen, Spinacen genannte KW-stoff der Formel $C_{30}H_{50}$ oder $C_{29}H_{48}$ hat dem Squalen äußerst ähnliche physikal. u. chem. Eigenschaften. Nach diesen besitzen die KW-stoffe sechs Doppelbindungen u. gehören also der aliph. Reihe an. — Ein mit alkoh. KOH gereinigtes, im Hochvakuum über Na dest. Prod. hatte folgende

Konstanten: $Kp_{.25}$ 284–285°, $Kp_{.055}$ 235–237°, $D_{.20}$ 0,8584, $n_D^{20} = 1,4965$, $M_D = 139,79$ (ber. 137,93), Mol.-Gew. = 407,4. — *Hexaozonid*, $C_{30}H_{50}(O_3)_6$. Darst. in Chlf. unter starker Kühlung. Das Rohprod. ist sirupös u. wird zur Analyse mehrfach aus Ä. + PAe. umgefällt. Die Zers. des Ozonids mit W. wurde in der üblichen Weise vorgenommen, stark flüchtige Prodd. in Vorlagen mit W. u. Barytlsg. absorbiert, die übrigen Prodd. in mit Wasserdampf flüchtige u. nicht flüchtige zerlegt 27 g Squalen ergaben folgende Zersetzungsprodd.: CO_2 (1,82 g); CH_4O (nicht bestimmt); *Aceton* (1,01 g); *Acetonsuperoxyd* (0,7 g), F. 132–133° aus Eg.; *Lävulin-aldehyd* (0,84 g), identifiziert als Phenylmethyldihydropyridazin, F. 197°; *Ameisensäure* (0,68 g); *Bernsteinsäure* (8,35 g); *Lävulinsäure* (9,3 g); *Säure* $C_6H_{10}O_6$ (0,5 g), Nadeln aus W., F. 191–192° (Zers.), wahrscheinlich eine Dioxyketocarbonsäure; *Säure* $C_8H_{14}O_6$ (1,5 g), Schuppen aus Bzl., dann W., F. 132–134°, wahrscheinlich eine Trioxyketocarbonsäure. — Vf. haben sodann die Zers. des Squalens durch Dest. unter Atmosphärendruck eingehend untersucht. Aus den zahlreichen Fraktionen wurden isoliert: *Isopren*, C_5H_8 , u. wahrscheinlich *Cyclodihydromyrcen*, $C_{12}H_{18}$, Fl. von angenehmem Geruch, $Kp_{.17}$ 62,5–65°, $D_{.20}$ 0,8208, $n_D = 1,4621$. Letzteres (oder Cyclolinaloolen) ist auch von CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. London 113. 458; C. 1919. I. 631) aus Spinacen erhalten worden. — Durch Erhitzen mit Eg., der 2% konz. H_2SO_4 enthält, auf 65–68° wird Squalen zum Teil isomerisiert zu einem *KW-stoff* $C_{30}H_{50}$, $Kp_{.055}$ 240–248°, $D_{.20}$ 0,93431, $n_D^{20} = 1,51568$, $M_D = 132,62$, Mol.-Gew. = 410. Aus der niedrigeren Mol.-Refr. folgt, daß der KW-stoff nur noch zwei Doppelbindungen besitzt u. wahrscheinlich durch zweifachen Ringschluß gebildet worden ist.

Aus dieser Unters., besonders den Spaltprodd. des Ozonids, leiten Vf. folgendes ungefähres Formelbild für das Squalen ab:



Die Teile links der punktierten Linie erinnern an einige wohlbekannte aliph. Terpene. Die Formel läßt verstehen, daß Squalen von Na u. A. nicht reduziert wird, indem sie keine konjugierte Doppelbindung enthält, dagegen katalyt. zu einem Dodekahydrosqualen hydriert wird, das nicht krystallisiert, also nicht die n. Struktur besitzen kann. Squalen erscheint demnach als ein olefin. Dihydrotriterpen. Über den Bau des Moleküls rechts der punktierten Linie läßt sich nichts aussagen, bevor die isolierten Säuren $C_6H_{10}O_6$ u. $C_8H_{14}O_6$ ihrer Konst. nach erkannt worden sind. — Mit Spinacen (CHAPMAN) ist Squalen entweder ident. oder isomer, oder es ist sein Homologes. (Japan. Journ. of Chem. 1. 19–33. 1922. Sendai [Japan]) LB.

José Payal, Wanderung der Doppelbindung. Es sollte das Trimethyldimethylaminoäthanol $(CH_3)_2COHCHN(CN_3)_2(CH_3)$, ein Homologes der Stovainbase synthetisiert werden. Durch Verkneten von 40% Infusorienerde 30% Tonerde u. 30% Korkmehl mit W., nachfolgendes Trocknen u. Erhitzen auf 900–1000° bis zur vollständigen Verbrennung des Korkes, wird ein zur Abspaltung von W. aus i-Butylcarbinol dienender Katalysator hergestellt. Über das Bromhydrin des entstandenen Amylens gelangt man durch Einw. von $(CH_3)_2NH$ zum entsprechenden Aminoalkohol, dessen Benzoyl-, Cinnamyl- u. Nitrobenzoylderiv. mit denen des Stovains identisch sind. Bei der Wasserabspaltung ist demzufolge unter Wanderung der Doppelbindung das γ -Amylen entstanden. — *Bromhydrin.* Aus 25 g Amylen mit einige Tage altem Bromwasser unter Kühlung. Ausbeute 40 g. $Kp_{.18}$ 67°; D_0 1,42. *Dimethylaminopentanol.* Aus dem Bromhydrin mit $(CH_3)_2NH$ (20% ige Lsg. in

Bzl. im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 110°). Kp_{18} 74°. Kp_{360} 157°. *Benzoylamino-pentanol*. F. 175°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. [2] 20. 81—83. 1922. Paris. Pasteur Inst.) SCHMELKES.

John Missenden, *Notiz über die Eigenschaften des Muscarins*. Das synthet. Prod. kann als ein Cholinester der Konst. $\text{OHN} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONO}$ angesehen werden. Natürliches *Muscarin* ist aber vermutlich $\text{NO} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{OH}$, allerdings bestehen Zweifel über die genaue Stellung der ersten Nitrosylgruppe. Letzteres ist sicherlich kein Cholinester, da seine Lsgg. beim Kochen in sauren u. alkal. Lsgg. nicht zers. werden. Die physiol. Wrkg. ähnelt der von Acetylcholin. (Chem. News 126. 401.) DIETZE.

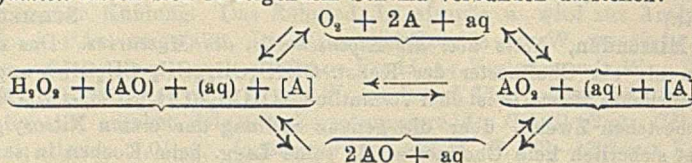
Wilhelm Traube, *Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxydlösungen*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1899; C. 1922. III. 762). Vf. stützt durch neue Verss. seine bereits früher mitgeteilten Ansichten über einige *komplexe Cu-Biuretderiv.* 1,4 g Biuret in 10 ccm 10%ig. NH_4OH werden mit frisch gefälltem Ag_2O (aus 2 g AgNO_3) umgesetzt u. zu der entstehenden Lsg. 0,56 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gefügt. Nach einigen Stdn. bei 0° ist das *Silberdiammincupribiuret* $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot [(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}]$ in granatroten schieb abgeschnittenen in W. zwl. Prismen entstanden, die aus ammoniakal. Ag_2O -Lsg. umkrystallisiert werden. In analoger Weise wird mit 10% Äthylendiaminlsg. das entsprechende *Silberäthylendiamincupribiuret* $[\text{Ag}(\text{en})_2]_2 [(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{Cu}]$ in Form von rubinroten in W. ll. Säulen erhalten. Die rote Farbe der Verbb. beweist, daß Cu anionogen gebunden ist, ihre Zus. ist eine Stütze für die früher mitgeteilte Formulierung der rotviolettten Cu-Amminsalze des gleichen Anions, deren Farbe durch Mischung des blauen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ bzw. $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ -Kations mit dem roten $[(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{Cu}]^-$ -Anion entstanden ist. Zum Schluß setzt sich Vf. mit der Erwiderung von HESS u. MESSMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 587; C. 1923. I. 1156) auseinander u. hält seine Ansicht über die *Cellulose-Kupferverbb.* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 268; C. 1923. I. 740) aufrecht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1653—56. Berlin, Univ.) LINDNER.

H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fischel und C. H. Meyers, *Die quantitative Bestimmung des Grignardschen Reagenses*. Zur quantitativen Best. von *Grignardschem Reagens* haben Vff. folgende 5 Methoden miteinander verglichen: Titration mit J, gravimetr. Analyse, eine indirekte Analyse durch Best. des ionigen Halogens u. des in Rk. getretenen Mg, Gasanalyse u. Titration mit Säuren. Die beiden letzten Methoden lieferten befriedigende Ergebnisse. Bei der Gasanalyse benutzen Vff. einen App., der große Ähnlichkeit hat mit dem, welcher bei der Best. der Aminosäuren von VAN SLYKE angewandt wird. Bei der Titration wurde der Überschuß an H_2SO_4 , nachdem die bas. Komponente bei schwachem Anwärmen sich gel. hatte u. die Lsg. wieder abgekühlt worden war, mit NaOH unter Anwendung von Methylorange zurückgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 150—59. Ames [Jowa].) SONN.

Henry Gilman und Charles H. Meyers, *Eine Untersuchung über die besten Bedingungen für die Darstellung des Äthylmagnesiumjodids*. (Vgl. vorst. Ref.) Die besten Ausbeuten an $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ erhielten Vff., als sie das $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ unter Rühren allmählich hinzusetzten. Das Mg verwendet man am besten in Form von dünnem Band; ein Überschuß steigert die Ausbeute nicht. Bei größerem Ansatz kann ein Teil des Ä. durch andere Lösungsm. ersetzt werden. Der Ausschluß von Luft bei der Rk. ist empfehlenswert. Als Katalysatoren sind J u. Dimethylanilin geeignet. Durch Abkühlen der Reaktionsmischung verringert man die Ausbeute. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 159—65. Ames [Jowa].) SONN.

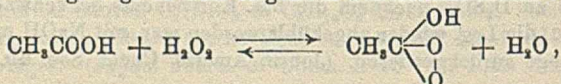
L. Reiner, *Die kinetische Untersuchung der Acetaldehydoxydation mittels Wasserstoffsperoxyd, welche als eine Teilreaktion einer Autoxydation aufgefaßt werden kann*. Die Vorstellungen ENGLERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1109; C. 1900. I. 1154)

u. HABERS (Ztschr. f. physik. Ch. 34. 513; C. 1900. II. 758) vom Problem der *Autoxydation* lassen sich in folgendem Schema verbunden darstellen:

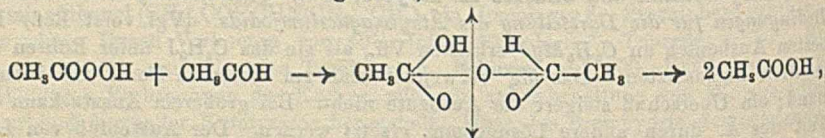


Nach ENGLERS Auffassung ist die rechte Seite der horizontalen Gleichung $\text{AO}_2 + \text{Aq}$ die Zwischenstufe u. die horizontale Gleichung führt zur B. des H_2O_2 in Form eines Gleichgewichts: $\text{AO}_2 + \text{Aq} \rightleftharpoons \text{AO} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Aq}$. Es ist aber auch die zweite linke vertikale Gleichung möglich. Nach HABER soll diese den Hauptprozeß der nassen Autoxydation bilden. Ausgehend von der linken Seite der horizontalen Gleichung $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{A}$ hat Vf. die Geschwindigkeit der Teilrk.

bis zum Endzustand der Autoxydation bei der Oxydation des *Acetaldehyds* mit H_2O_2 untersucht. Der Mechanismus nach HABER fordert für diese Rk. einen einfachen bimolekularen Verlauf, der nach ENGLER eine Folgerk. Die von HABER u. BRAU gefundene Unempfindlichkeit der Aldehyde gegenüber H_2O_2 wurde bestätigt. In Ggw. von Katalysatoren verläuft die Rk. rascher. Der Verlauf entspricht nicht einer bestimmten Ordnung. Es ist eine Autokatalyse durch Essigsäure vorhanden. Eine rein autokatalyt. Gleichung entspricht nicht dem tatsächlichen Verlauf. Der Umstand, daß die Rk. mit gut meßbarer Geschwindigkeit nur mit Hilfe von Katalysatoren, u. zwar autokatalyt. beschleunigt verläuft, macht die linke vertikale Gleichung unwahrscheinlich. Das Versagen einfacher autokatalyt. Ansätze schließt einen direkten Verlauf der Rk. aus. Die qualitativen Forderungen eines Ansatzes für eine Folgerk. werden in vollem Maße bestätigt. Insbesondere gilt das für den autokatalyt. Verlauf, für den experimentellen Nachweis des Zwischenprod., für die sehr schwach gekrümmten, flachen S-Kurven, in denen die Rk. verläuft, u. schließlich für die Unmöglichkeit, die Rk. einer bestimmten Ordnung entsprechend zu leiten. — Die peroxyartige Verb. entsteht nicht aus dem Aldehyd u. O_2 , bzw. H_2O_2 , sondern aus Essigsäure u. O_2 . Die B. des Peroxyds ist zwar kinet. nicht nachweisbar, sie folgt aber aus dem Umstand, daß die Konz. des Zwischenprod. von der Konz. der Essigsäure abhängt. Die peroxyartige Verb. bildet mit dem Aldehyd mit meßbarer Geschwindigkeit ein Zwischenprod., dessen Umlagerung zu Essigsäure verhältnismäßig langsam erfolgt, so daß es sich zu gut meßbaren Konz. anhäufen kann. Vf. gelangt zu dem folgenden wahrscheinlichsten Verlauf der Autoxydation:



das sich rasch einstellende Gleichgewicht;



das sich anhäufende Zwischenprod. (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 298. 292) u. dessen Spaltung. Die Geschwindigkeit einer autokatalyt. verlaufenden Rk. ist durch Auftreten eines flachen Maximums charakterisiert. Ein solches wurde beobachtet, wenn man von den den experimentellen Fehlern naheliegenden, aber gut beobachtbaren Schwankungen absah. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 187—204. Frankfurt a. M., Univ.)

Charles H. Rogers, *Verfahren zur Darstellung von Äthylönantholat*. Der Ester wird zur Bereitung von künstlichen Fruchtessenzen (Himbeere, Stachelbeere, Weinbeere, Kirsch, Aprikose, Johannisbeere usw.) gebraucht; er wird gewöhnlich durch Esterifizieren von Cocosnußöl gewonnen u. ist dann eine Mischung der Äthylester der Laurin-, Myristin-, Palmitinsäuren u. anderer höherer Fettsäuren. Vf. beschreibt die Verff. zur Darst. von Önanthol (*Normalheptaldehyd*) aus Ricinusöl, von dessen Bisulfidadditionsprod., zur Wiedergewinnung des Önanthols, zur Oxydation des Önanthols zur Önanthylsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$, zur Reinigung derselben u. zur Esterifizierung über das Ag-Salz mit Äthyljodid oder mit A. u. H_2SO_4 zu $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 503–6. Univ. Minnesota.)

DIETZE.

Howard M. Elsey und George L. Lynn, *Brechungsquotienten der Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Äthylalkohol in Wasser bei 25 und 30°*. Um das Eintauchrefraktometer für die Best. des Gehaltes der wss. Lsgg. der 3 genannten Stoffe brauchbar zu machen, wurden deren Brechungsquotienten für die D-Linie für eine Reihe von Konz. (Anzahl g des gel. Stoffes in 1000 g Wasser) bestimmt u. in Tabellen zusammengestellt. (Journal Physical Chem. 27. 342–45. Univ. v. Kansas.)

BÖTTGER.

A. Heiduschka und J. Ripper, *Über Heptadecylsäure*. Ein histor. Überblick über die Bildungsweisen der Heptadecylsäure (Heptadecansäure ist wohl die richtigere Bezeichnung. D. Ref.) wird gegeben. Keine genügt prakt. Anforderungen. Vf. gründen ein besseres Verf. auf die alte Methode von SIMONINI (vgl. Monatshefte f. Chemie 13. 340. 14. 80), welche in der Erhitzung von fettsaurem Ag mit J_2 auf 130–140° besteht. Dabei bildet sich der Ester der betreffenden Säure mit dem um 1 C-Atom ärmeren Alkohol. Nach diesem Verf. hat GASCARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1484; C. 1912. I. 556; Ann. de Chimie [9] 15. 332; C. 1921. III. 1405) zuerst den Heptadecylalkohol dargestellt.

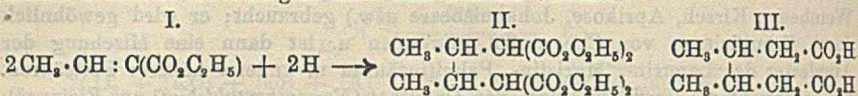
Verfs. Heptadecylstearat, $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{CO}_2\text{C}_{17}\text{H}_{35}$. Eine innige, mit Porzellan-scherben durchsetzte Mischung von 40 g Ag-Stearat u. 13 g J_2 , wird 4½ Stdn. auf 130–140° erhitzt, dann mit Ä. extrahiert. Blättchen aus 80%ig. A., F. 64,6°. — Heptadecylalkohol, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{OH}$. Aus der vorigen Verb. mit sd. alkoh. Kali (7 Stdn.). Dann wird CO_2 eingeleitet, das Filtrat von K_2CO_3 eingedampft, bei 105° getrocknet u. mit absol. Ä. extrahiert. Blättchen aus 80%ig. A., F. 54°. Ausbeute 55%. — Heptadecylsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus der vorigen Verb. mit der 3-fachen Menge KOH bei 240–250° (15 Min.). Dann wird mit Ä. extrahiert, der Rückstand in h. W. gel. u. mit verd. HCl gefällt, die Säure in Ä. aufgenommen. Blättchen aus 80%ig. A., F. 59,9°. — Die Salze (Pb, Ag, Cu) haben n. Zus., ohne Krystallwasser, sind unl. in A. u. Ä., ll. in h. Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1736–39. Dresden.)

LINDENBAUM.

William Thomas, *Anorganische komplexe Salze*. Teil II. Erdmanns Salz und seine Derivate. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1140; C. 1921. III. 1228.) Auf das Erdmannsche Salz [Ammoniumtetranitrodiamminokobaltat, $\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_2)_2$] wirkt Oxalsäure ein, wobei zwei NO_2 -Gruppen durch eine C_2O_4 -Gruppe ersetzt werden. Es entstehen 2 isomere Verbb., eine rhomboedr. u. eine monokline. Die erstere, am leichtesten l., ist in größter Menge vorhanden (1 : 4) u. kann durch die Sulfate der Alkaloide zerlegt werden, während dies mit der monoklinen Form nicht möglich ist. Diesen Verhältnissen wird durch im Original gegebene Formeln Rechnung getragen. Der rhomboedr. Form kommt die trans-cis-, der monoklinen die cis-cis-Form zu. (Journ. Chem. Soc. London 123. 617–19. Aberdeen, Univ.) BÖ.

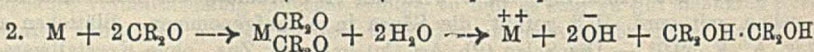
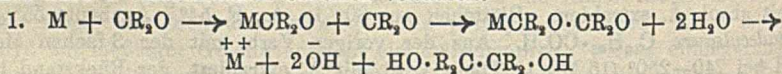
Lucy Higginbotham und Arthur Lapworth, *Die je nach Auswahl des Reduktionsmittels verschiedene Reduktion des Äthylidenmalonsäureäthylesters*. Äthylidenmalonester (I.) wird bei der Red. durch H_2 in Ggw. von Pd fast quantitativ in

Äthylmalonsäurediäthylester, $C_2H_5 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, umgewandelt, während die Red. mittels feuchtem Na-Amalgam nach dem Schema verläuft:



Neben (II.) wurde in geringer Menge eine Substanz vom Charakter eines β -Ketonesters erhalten, die bei der Hydrolyse mit Alkali ein flüchtiges Keton lieferte, von dem ein krystallin. Semicarbazon, F. 255° (Zers.) erhalten werden konnte. Das Hauptreaktionsprod. gab bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH u. Dest. der entstandenen Polycarbonsäuren unter CO_2 -Abspaltung 2 isomere Dicarbonsäuren, deren eine β, β' -Dimethyladipinsäure (III.), F. 136—137°, war, die Vff. auch aus β -Jodbuttersäure durch Einw. von Cu-Pulver durch 4-std. Erhitzen bei 160° erhielten. Das Stereoisomere von (III.) konnte nicht rein erhalten werden. Beide Säuren ähneln sich in ihrem Verb. sehr. Der F. des eutekt. Gemisches liegt bei 62—65°. Je nach Ausführung der Red. in schwach alkal. oder saurer Lsg. ist das Verhältnis der erhaltenen, isomeren Säuren verschieden.

Kupplungen in β -Stellung sind bei Anwendung von Na- oder Al-Amalgam als Reduktionsmittel beim Benzylidenaceton, Benzylidenbenzylaceton, Methylcyclohexenon u. Carvon beobachtet worden, wobei 1,6-Diketone entstehen. Analoge Red. findet statt bei der Pinakonbildung aus gesätt. Aldehyden u. Ketonen. In beiden Fällen verläuft die Red. nach dem Schema: $2X + 2H \rightarrow X_2H_2$, wo X einmal $\bar{O} : \overset{+}{C}R : \bar{C}R' : \overset{+}{C}R_2''$, das andere Mal $\bar{O} : \overset{+}{C}R_2$ bedeutet. Die Kupplung findet nur zwischen mit + bezeichneten C-Atomen statt. — Der Mechanismus dieser Redd. wurde bisher am besten dadurch erklärt, daß ein H-Atom sich an das O-Atom der Carbonylgruppe anlagert, wodurch eine Valenz zur Kupplung frei wird. Daß bimolekulare Prodd. nur entstehen, wenn Metalle als reduzierende Agenzien angewandt werden, erklären Vff. damit, daß das Metallatom sich leichter als das H-Atom mit dem O-Atom verbindet. Die Metallverb. sind sehr unbeständig, u. Vff. nehmen an, daß die Moll. der Carbonylverb. an der Oberfläche des Metalls haften, so daß sie leicht zu Paaren zusammentreten können. Die Kupplung kann danach nach 2 verschiedenen Schemen verlaufen:



Daß die B. bimolekularer Prodd. bei Anwendung von Metallkatalysatoren zurückgedrängt wird, findet eine natürliche Erklärung darin, daß aktivierter H_2 an der Metalloberfläche gebunden wird, u. die Moll. der zu reduzierenden Verb. nur mit letzterem in Berührung kommen. Da BORSCHÉ u. WOLLEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3719; C. 1913. I. 393) bei der Red. des Dibenzylidenacetons durch H_2 in Ggw. von Pd beobachteten, daß auch Spuren eines bimolekularen Prod. gebildet werden, halten Vff. es für wahrscheinlich, daß auch die katalyt. Redd. in 2 verschiedenen Richtungen verlaufen. In einem Falle mußte zuerst H_2 , in anderem Falle zuerst die zu reduzierende Substanz an der Metalloberfläche haftend angenommen werden.

Experimentelles. Katalyt. Red. mit Pd: 5 g Äthylidenmalonsäurediäthylester, gel. in einer Mischung von 20 ccm A. u. 25 ccm W., wurden mit 2 ccm einer 4%ig. $PdCl_2$ -Lsg., 0,1 g Gummi arabicum in wss. Lsg. u. etwas kolloidaler Pd-Lsg. versetzt, u. die Mischung mit reinem H_2 durchgeschüttelt. — Red. mit Na-Amalgam: 15 g Ester in 20 ccm verd. A. wurden unter Kühlung mit kleinen

Mengen eines 1,5%ig. Na-Amalgams (400 g) versetzt. Die neutrale Rk. der Lsg. wurde durch Zusatz von Essigsäure aufrechterhalten. Zum Schluß wurde die Lsg. nochmals mit 4%ig. Amalgam (100 g) durchgeschüttelt. Die aus dieser Red. erhaltene Mischung der Dicarbonsäuren $C_6H_4O_4$ schmolz bei einem Temp.-Intervall, dessen obere Grenze bei 75° lag. Bei Verwendung von Na-Bicarbonat anstatt Essigsäure lag die obere Grenze bei 128°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1618 bis 24. Manchester, Univ.)

BOCK.

M. A. Rakusin, *Über das Drehungsvermögen der Arabinsäure und der Alkaliarabinate*. Die Säure hat $[\alpha]_D = -27,86^\circ$, die Salze: Li $-17,81^\circ$, $NH_4 -19,81^\circ$, Na $-21,67^\circ$, K $-23,06^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 247–50. 1917. Chem. Lab. d. Ges. „Masut“ Petrograd.)

BIKERMAN.

M. A. Rakusin, *Über das Drehungsvermögen der l-Asparaginsäure und ihrer Alkalisalze*. $[\alpha]_D$ von wss. Lsgg. des Li-Salzes ist $-4,86^\circ$, des K-Salzes $-14,20^\circ$, des Na-Salzes $-9,09^\circ$, des NH_4 -Salzes $-7,60^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 245–47. 1917. Chem. Lab. d. Ges. „Masut“ Petrograd.)

BIKERMAN.

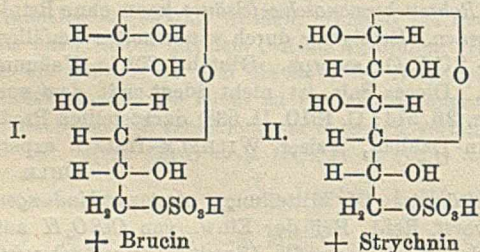
T. Soda, *Zur Kenntnis der Glucosemonoschwefelsäure und Rohrzuckermonoschwefelsäure*. V. Mitt. (IV. vgl. OHLE, Biochem. Ztschr. 131. 601; C. 1923. III. 481.) Durch Einw. von $ClSO_3H$ auf Glucose bzw. Rohrzucker in Pyridin stellte Vf. die Ba-Salze dieser Säuren dar, von denen das der Glucoseschwefelsäure über das Brucinsalz gereinigt wurde. *Brucinsalz der Glucoseschwefelsäure*, $C_{33}H_{38}N_2O_4 \cdot C_6H_{11}O_6 \cdot SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$, W. + Aceton, kleine Blättchen, Sintern von 170° an, F. 183° (lebhaft Zers.); in wss. Lsg. Mutarotation; Anfangswert: wechselnd zwischen $[\alpha]_D^{18,5} = -0,75^\circ$ bis $-2,53^\circ$; Endwert $= -5,65^\circ$. Es ist ll. in k. W. u. Chlf., weniger l. in CH_3OH , swl. in A. auch in der Wärme. — *Ba-Salz der Glucoseschwefelsäure*, $(C_6H_{11}O_6 \cdot SO_3)_2Ba + 2C_2H_5O$, aus dem Brucinsalz gewonnen u. durch Umfällen aus W. mit viel A. gereinigt. Bei 80° im Vakuum wird 1 Mol. A. abgegeben, das 2. entweicht erst bei höherer Temp. unter Zers. $[\alpha]_D^{17} = +32,32^\circ$ (in W.; c = 3,110). — Das *Ba-Salz der Rohrzuckermonoschwefelsäure* kann ohne Reinigung über das Brucinsalz bereitet werden. Reinigung durch wiederholtes Umfällen aus W. + A. $(C_{12}H_{21}O_{11} \cdot SO_3)_2Ba + 2C_2H_5O$; amorph. Gibt bei 80° im Vakuum beide Mol. A. ab. $[\alpha]_D^{23} = +37,64^\circ$. Dieses Salz ist nicht ident. mit dem von NEUBERG u. POLLAK (Biochem. Ztschr. 26. 514; C. 1910. II. 638) dargestellten Prod. (Biochem. Ztschr. 135. 621–28. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie.)

OHLE.

Heinz Ohle, *Über Zuckerschwefelsäuren*. VI. Mitteilung. *Acetonverbindungen von Glucoseschwefelsäuren*. (V. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von $ClSO_3H$ auf Diacetonglucose in Pyridin entsteht das *Pyridinsalz der Diacetonglucose-3-schwefelsäure*, das schon beim kurzen Erhitzen mit A. den einen Acetonrest in Stellung 5,6 abspaltet u. das *monoacetonglucose-3-schwefelsäure Pyridin* liefert. Dieses gibt bei längerem Kochen mit A. den SO_3H -Rest an denselben ab u. wird allmählich ganz in Glucose u. Aceton aufgespalten. Dieses Pyridinsalz liefert bei der Behandlung mit Aceton u. wasserfreiem $CuSO_4$ das entsprechende Salz der Diacetonglucose-3-schwefelsäure zurück. Auch für das neutral reagierende Ba-Salz der Monoacetonglucose-3-schwefelsäure konnte bei der gleichen Behandlung die Aufnahme von Aceton nachgewiesen werden, woraus hervorgeht, daß der SO_3H -Rest bei der Acetonabspaltung aus der Diacetonglucose-3-schwefelsäure seinen ursprünglichen Platz innebehalten hat. Durch 6std. Erhitzen in Pyridin auf 100° wird das *Pyridinsalz der Monoacetonglucose-3-schwefelsäure* verändert, ohne daß H_2SO_4 in Freiheit gesetzt wird. Das Reaktionsprod. konnte jedoch nicht in fester Form abgeschieden werden. Bei der Hydrolyse mit sehr verd. k. H_2SO_4 wird mit dem Acetonrest auch gleichzeitig die organ. gebundene H_2SO_4 abgelöst. — Durch Einw. von $ClSO_3H$ auf *Monoacetonglucose* in Pyridin wurde eine Monoacetonglucoseschwefelsäure erhalten,

deren Salze verschieden von denen der vorstehenden Säure waren u. die daher höchstwahrscheinlich als *Monoacetonglucose-6-schwefelsäure* anzusprechen ist. Ihr Ba-Salz läßt sich nicht mit Aceton u. wasserfreiem CuSO_4 in ein Deriv. der Diacetonglucose zurückverwandeln, liefert aber bei der Behandlung mit verd. k. Säuren ohne Schwierigkeit die acetonfreie *Glucoseschwefelsäure*, die als Brucinsalz mit der früher auf direktem Wege gewonnenen Verb. identifiziert werden konnte. Während nun dieses Salz der Glucoseschwefelsäure bei der Einw. von Aceton u. CuSO_4 in das entsprechende Salz der Monoacetonglucose übergeht, reagiert das Strychninsalz der Glucoseschwefelsäure unter diesen Bedingungen nicht mit Aceton. Im Zusammenhang mit dem inversen Richtungssinn der Mutarotation dieser beiden Alkaloidsalze läßt dieses Verh. den Schluß zu, daß die Säure in den beiden Salzen nicht die gleiche Konfiguration besitzt, was durch die Formeln I. u. II. zum Ausdruck gelangt. — Weder α - noch β -Glucose reagiert mit Aceton in Ggw. von CuSO_4 , ein Verh., dem die bisherige Formulierung dieser beiden Zucker nicht gerecht wird. — Um zu entscheiden, ob den beiden Monoacetonglucoseschwefelsäuren der gleiche Glucosekomplex zugrunde liegt, wurde versucht, durch Behandlung derselben mit einem Überschuß von ClSO_3H in Pyridin zu Monoacetonglucosetri-schwefelsäuren zu gelangen. Jedoch treten unter diesen Bedingungen nur $2\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen in den Glucosekomplex ein, wobei gleichzeitig das Aceton abgespalten wird u. Verbb. resultieren, die Fehlingsche Lsg. nicht reduzieren. — In einem Nachtrag weist Vf. darauf hin, daß bei der üblichen Acetonierung der β -Glucose die Säure nicht lediglich als Katalysator bezw. W. bindendes Mittel wirkt, sondern daß sie höchstwahrscheinlich den Oxydring unter Anlagerung öffnet u. erst das so entstandene Additionsprod. die Fähigkeit hat, sich mit Aceton zu vereinigen.

Experimenteller Teil. *Pyridinsalz der Diacetonglucose-3-schwefelsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, aus A. in Ggw. von Pyridin Nadelrosetten vom F. 163–164°, l. in Aceton u. W., im letzteren unter Zers. $[\alpha]_D^{20} = -21,9$ (in Chlf.; $c = 2,913$)



Doppelsalz von diacetonglucose-3-schwefelsäurem Na u. Na-Acetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SNa} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ aus A. Nadeln vom F. 221–222° (Zers.). $[\alpha]_D^{13} = -13,37^\circ$ (W.; $c = 3,740$). — *Na-Salz der Diacetonglucose-3-schwefelsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SNa}$. Aus A. + Pae. feine verfilzte Nadeln, die bei 208° zu einem schwarzen Faden zusammensintern, ohne zu

schm. $[\alpha]_D^{20} = -14,69^\circ$ (W.; $c = 3,268$). Ll. in W., wl. in konz. NaOH , l. in Aceton, sd. Essigester u. Amylalkohol. — Brucinsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{S} \cdot \text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, aus A. Nadeln vom F. 248°; $[\alpha]_D^{20} = -27,63^\circ$ (W.; $c = 3,148$) bezw. $-30,98^\circ$ (Chlf.; $c = 3,26$). In verd. Alkalien ist die Diacetonglucose-3-schwefelsäure auch in der Siedehitze beständig. — *Pyridinsalz der Monoacetonglucose-3-schwefelsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_9\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, aus A. in Ggw. von Pyridin Nadeln vom F. 134° u. $[\alpha]_D^{20} = -13,58^\circ$ (W.; $c = 3,388$). — Das Brucinsalz scheidet sich aus der h. alkoh. Lsg. als Sirup ab. — *Na-Salz*, aus A. + Ä. käsiger, zusammenbackender Nd., sehr hygroskop. — *Ba-Salz*, aus A. feine Nadelchen mit Krystallalkohol; $[\alpha]_D^{23} = -14,39^\circ$ (W.; $c = 4,24$). — *Brucinsalz der Äthylschwefelsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S} \cdot \text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, aus A. harte, glasglänzende Nadeln vom F. 204–205° (Zers.). $[\alpha]_D^{22} = -30,26^\circ$ (W.; $c = 4,362$). — *Na-Salz der Monoacetonglucose-6-schwefelsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SNa} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus A. Krystalle vom F. 157° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{13} = -9,89^\circ$ (W.; $c = 3,544$). — *Ba-Salz*, aus A. + Ä. amorpher, hygroskop. Nd., enthält 1 Mol. A.; $[\alpha]_D^{20} = -7,23^\circ$ (W.; $c = 4,148$). — Brucinsalz, ll. in A. — Strychninsalz,

608) aus β -Methylfructosid hergestellten methylierten Ketose ident. Zum Vergleich hergestelltes *Trimethylfructosemonoaceton* der γ -Reihe erwies sich als vollkommen verschieden von der oben angeführten Form; es ist rechtsdrehend u. gibt rechtsdrehende *Trimethylfructose*. γ -Fructose zeigt wenig Neigung, sich mit Aceton zu kondensieren. Wird rechtsdrehendes γ -Methylfructosid mit angesäuertem Aceton behandelt, so bildet sich Fructosediaceton, u. zwar die kristallisierte linksdrehende α -Form.

Die Frage der Acetonderiv. der Glucose ist sehr kompliziert, da die isomeren *Glucosediacetone*, deren Zahl nicht einmal feststeht, sich in Mischkristallen ausscheiden u. sich mit den Glucosemonoacetonen verbinden. Für die Aufklärung der Struktur der wichtigsten Verb., des Glucose- α -diacetons, ist maßgebend die Umwandlung in *6-Monomethylglucose* u. die Zerlegung der Hydrolyse in 2 Stadien, wobei Glucose- α -monoaceton resultiert. Alle Acetonderiv. der Glucose sind stark linksdrehend, während bei den isomeren Fructosederiv. das Drehungsvorzeichen der Mutterhexose beibehalten wird. Glucosemono- u. -diaceton leiten sich von der γ -Glucose ab. Führt man Glucosediaceton in Glucosemonoaceton über, methyliert dieses u. unterwirft das entstandene *Trimethylglucosemonoaceton* der Hydrolyse, so erhält man eine linksdrehende *Trimethylglucose* ($[\alpha]_D^{20} = -15,7^\circ$ in W.) mit allen typ. Eigenschaften eines γ -Zuckers. Leider ist die Struktur der γ -Glucose noch nicht sicher aufgeklärt; es ist sowohl eine Äthylendioxydstruktur möglich, wie eine Propylendioxydbindung. Die letztere stimmt am besten mit der B. u. den Eigenschaften der Glucoseacetone überein. Für Glucosediaceton wird daher Formel V. vorgeschlagen, aus der sich durch Entfernung des Isopropylidenrestes B die Strukturformel für Glucosemonoaceton ergibt. Eine Tabelle im Original veranschaulicht den Überblick über die Rkk. der Glucoseacetonderiv.

Die Arbeit von KARRER u. HURWITZ (Helv. chim. Acta 4. 728; C. 1922. I. 404) wird einer Kritik unterzogen, wobei insbesondere die von ihnen für die Acetonderiv. der Glucose u. Fructose aufgestellten Strukturformeln verworfen werden.

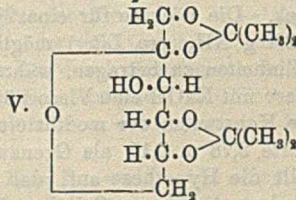
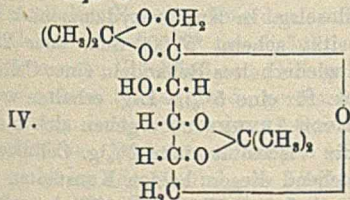
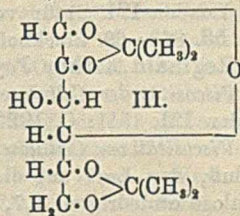
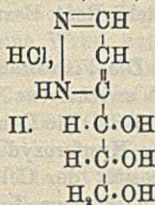
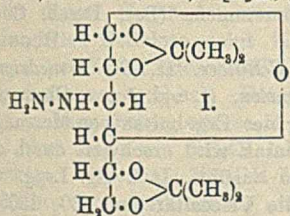
Experimentelles: Bei der Darst. von α -Fructosediaceton (vgl. IRVINE u. HYND, Journ. Chem. Soc. London 95. 1220; C. 1909. II. 97) empfiehlt sich Zusatz einer kleinen Menge von fein gepulvertem BaCO_3 beim Erhitzen oder Konzentrieren von Lsgg. Umkristallisieren des Prod. zuerst mit Lg. mit Ä.-Zusatz, dann Lg. allein. Partielle Hydrolyse in 0,1%ig. HCl bei 30° liefert *Fructosemonoaceton*: F. $120-121^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -145,0^\circ$ in W. (statt $-158,9^\circ$). — *Trimethylfructosemonoaceton*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{OMe}_3)$, aus Fructosemonoaceton (1 Mol.) in wenig CH_2OH mit Ag_2O (3 Mol.) u. CH_3J (6 Mol.); Kp_{10} $135-138^\circ$, $n_D = 1,4575$, $[\alpha]_D^{20}$ in W. $-147,9^\circ$ ($c = 0,902$), in A. $-125,7^\circ$ ($c = 0,887$), in Aceton $-125,0^\circ$ ($c = 1,208\%$). — Überführung von *Trimethylfructosemonoaceton* in *Tetramethylfructose*: 1. Hydrolyse einer 4%ig. Lsg. von *Trimethylfructosemonoaceton* in 0,1%ig. wss. HCl-Lsg. durch Erhitzen auf 180° , nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. Schütteln mit Ag_2CO_3 , Erhitzen der filtrierten Lsg. mit Holzkohle auf 60° , Filtrieren u. Abdampfen des Lösungsm. unter vermindertem Druck. *Trimethylfructose* wird als viscoser Sirup ($[\alpha]_D$ in W. $-115,9^\circ$) erhalten. 2. Kondensation mit CH_3OH durch 4-std. Erhitzen einer Lsg. von *Trimethylfructose* in CH_3OH mit 0,22%ig. HCl auf 40° , Neutralisation mit Ag_2CO_3 , Behandeln mit Holzkohle u. Entfernung des Lösungsm. unter vermindertem Druck; *Trimethylfructosid* hinterbleibt als farbloser Sirup. 3. Methylierung des Fructosids zweimal mit Silberoxyd (3 Mol.) u. CH_3J (6 Mol.) u. ein drittes Mal nach Isolierung u. Dest. des Methylierungsprod. *Tetramethylmethylfructosid*, farblose Fl. vom Kp_{11} 134° . 4. Hydrolyse in der üblichen Weise durch 1-std. Erhitzen bei 100° mit 1,2%ig. HCl. *Tetramethylfructose*: F. $95-97^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$ in W. $-87,3^\circ$. — Kondensation von γ -Methylfructosid ($[\alpha]_D +16^\circ$ in Äthylacetat) mit Aceton durch 3-std.

Kochen mit überschüssigem Aceton gelingt nicht. Dagegen findet Kondensation statt, wenn das Fructosid in der Kälte mit dem 20-fachen Gewicht Aceton + 0,2%ig. HCl 20 Stdn. geschüttelt wird; Neutralisieren mit PbCO_3 , Filtrieren, Eindampfen zur Trockne in Ggw. von BaCO_3 . Ausbeute 60%. Das Prod. ist identisch mit dem FISCHER'Schen α -Fructosediaceton (F. 119—120°, $[\alpha]_D -160,1^\circ$ in W.). — Überführung von *Glucosediaceton* in *Trimethyl- γ -glucose*: Die Hydrolyse des *Trimethylglucosemonoacetons* wurde durch 0,5%ig. HCl bewirkt. *Trimethyl- γ -glucose* ist eine farblose Fl.; $Kp_{0,15} 153^\circ$; linksdrehend in W. u. organ. Lösungsm. ($[\alpha]_D -37,3^\circ$ in A.); neutrale KMnO_4 -Lsg. wird leicht reduziert u. aus Fehlingscher Lsg. in der Kälte sofort gelbes Cu_2O gefällt. — *Glycerinaceton* (hergestellt nach E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1606; C. 1920. III. 826) reduziert in Ggw. von Alkali rasch KMnO_4 ; ebenso — infolge Ggw. von Verunreinigungen — neutrales KMnO_4 . Nach Reinigung durch mehrfache Dest., Behandeln mit überschüssiger KMnO_4 -Lsg., Extrahieren mit Ä., Abdampfen des Lösungsm. u. erneute Dest. hat die Fl. ($Kp_{12} 85^\circ$) keinen unangenehmen Geruch mehr u. ist fast stabil gegen neutrales KMnO_4 , während alkal. KMnO_4 sofort reduziert wird. Aus reinem *Glycerinaceton* mittels Ag_2O -Rk. hergestelltes u. durch Dest. gereinigtes *Mono-methylglycerinaceton* reduziert ebenfalls sofort alkal. KMnO_4 -Lsg., ist aber ziemlich stabil gegen neutrale KMnO_4 -Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2146—61. 1922. Univ. of St. Andrews.)

BUGGE.

Karl Freudenberg und Arnold Doser, *Zur Kenntnis der Acetonzucker*. III.

Die Konstitution der *Diacetonverbindungen von Glucose und Fructose*. (II. vgl. FREUDENBERG u. SVANBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3239; C. 1923. I. 45.) *Diacetonhydrazinoglucose* (I.) geht beim Stehen mit HCl, D. 1,19, in salzsaures $[\alpha, \beta, \gamma$ -Trioxy-*n*-propyl]-3-pyrazol (*Glycerilpyrazol*) (II.) über. Krystalle aus Propylalkohol, F. 139° (korr.). $[\alpha]_{H_2} \text{ gelb} = -5,6^\circ$ (0,1879 g in 1,936 g wss. Lsg.). II.

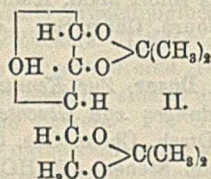
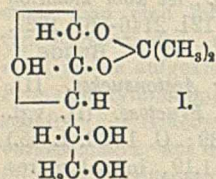


in W., I. in CH_3OH , A., zwl. in Propylalkohol, sonst wl. Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. Liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 *Pyrazol-3-carbonsäure*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$, F. 215° (korr.). Hierdurch ist die Konst. der *Diacetonglucose* (III.) für die C-Atome 1—3 gesichert, für 4—6 wahrscheinlich gemacht. Gleiches gilt für die beiden *Diacetonfructosen* (IV. u. V.). Die Annahme einer 1,4-Brücke in der den *Diacetonfructosen* zugrundeliegenden *Fructose* wird mit Vorbehalt verworfen, weil dann eine spannungsfreie Angliederung der Acetonringe unmöglich ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1243—47. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

Olof Svanberg und Knut Sjöberg, *Die Acetonverbindungen der Xylose*. Vff. ergänzen die Mitteilung von FREUDENBERG u. SVANBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

55. 3239; C. 1923. I. 45) u. beschreiben die Darst. einer *Monoacetonxylose*, die sowohl durch teilweise Acetylierung des Zuckers wie durch teilweise Hydrolyse der *Diacetonxylose* erhalten wurde, wobei H_2SO_4 als Kondensationsmittel diente. Die früheren Verss. mit HCl als Kondensationsmittel ließen die Entstehung eines Cl -haltigen Zwischenprod. möglich erscheinen. Dies ist aber nicht der Fall, denn die beobachtete Entionisierung eines Teiles der HCl tritt auch zum gleichen Betrag ein, wenn Aceton mit HCl in Abwesenheit von Zucker behandelt wird. Die störende Wrkg. der HCl , die beim Verdunsten des neutralisierten Acetons zurückbleibt, wird vermieden, wenn H_2SO_4 oder $C_2O_4H_2$ als Kondensationsmittel verwendet werden, die beide bei Behandlung mit Aceton keine Entionisierung zeigen. — *Monoacetonxylose*, $C_8H_{14}O_6$; farblose Nadeln, F. 41–43°, in W. sl., in Aceton u. Äthylacetat l., in PAe. unl. Fehlingsche Lsg. wird nicht reduziert. $[\alpha]_D^{18}$ (2–4°/ig. was. Lsg.) = $-19,0^\circ$. — *Diacetonxylose*, $C_{11}H_{18}O_8$, nicht krystallisiert erhalten, $Kp_{0,5}$ 85 bis 87°, ll. in PAe. (Trennung von der Monoverb.), $[\alpha]_D^{18}$ (2,5°/ig. Lsg.) = $+14,0^\circ$. Die früher beobachtete Drehungsänderung — Übergang der anfänglichen Rechtsdrehung in Linksdrehung — hat ihren Grund in der leichten Spaltbarkeit der unreinen Verb. — Die teilweise Hydrolyse der *Diacetonxylose* in die Monoverb. wurde



polarimetr. verfolgt; Ausbeute der letzteren 80%. Die Unters. der Reaktionsmechanik erwieß monomolekularen Verlauf. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist in hohem Grad von der Konz. der HCl abhängig. — Bei der Diskussion der Struktur der Monoverb. (I.) u. der

Diverb. (II.) wird auf die Anschauungen von IRVINE u. PATTERSON (Journ. Chem. Soc. London 121. 2146; vorvorsteh. Ref.) Bezug genommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 863–69. Stockholm.)

BUGGE.

Reginald Arthur Joyner, *Die Viscosität der Cellulose*. II. *Die Erniedrigung der Viscosität der Cellulose durch verschiedene Reagentien*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1511; C. 1923. IV. 378.) Die Deutung der Ergebnisse von Messungen der *Viscosität von Cellulose* in Kupferoxydammoniak wird erschwert durch den Einfluß, den *Luft* auf die *Viscosität der Cellulose* ausübt. In 2°/ig. Lsgg. von Cellulose erniedrigten 2,7, 13,6 u. 30 ccm Luft die *Viscosität* um 530, 1300 u. 1800 Sek. Die höchste für eine 2°/ig. Cellulose in Kupferoxydammoniak (13 g Cu u. 200 g NH_3 pro Liter) mögliche *Viscosität* scheint 57000 Sek. oder 28000 absol. Einheiten zu betragen, während durch wiederholtes Behandeln einer Cellulose im „Kier“ mit $NaOH$ eine *Viscosität* von 1 Sek. für eine 5°/ig. Lsg. erhalten wurde. Für die Konstanten der modifizierten Formel von ARRHENIUS ergeben sich hieraus die Werte 2,78 u. 0,15 als Grenzwerte für die *Viscosität* einer 2°/ig. Cellulose. Vf. stellt die Hypothese auf, daß es entsprechend diesen beiden Konstanten zwei verschiedene Arten von Cellulose gibt, eine mit hoher *Viscosität* (*Cellulose A*), u. eine mit niedriger *Viscosität* (*Cellulose B*). Eine Baumwolle mit einer Zwischenviscosität ist ein Gemisch von *Cellulose A* u. *B*, u. der Gehalt an *Cellulose A* ist gegeben durch die Gleichung $x = (\theta - 0,15) / 2,63$, worin nach der Formel von ARRHENIUS $\theta = \log \frac{\text{Viscosität der Lsg.}}{\text{Viscosität des Lösungsm.}}$ Konz. ist. Für den \log *Viscosität*

des Lösungsm. ist $-0,80$ zu setzen, so daß $\theta = \frac{\log \text{Viscosität der Lsg.} + 0,80}{\text{Konz. (g auf 100 ccm Lösungsm.)}}$ ist.

Experimentelles: Alle Verss. wurden mit Baumwolle („silver cotton“) ausgeführt, die folgende Eigenschaften hatte: Löslichkeit in 3°/ig. $NaOH$ bei 100° 5,66; Cu-Reduktionszahl 0,11%; Feuchtigkeitsgehalt 4,62%; Fettgehalt 0,24%;

mineral. Bestandteile 0,71%. Bei den Verss. über den Einfluß von NaOH auf Cellulose wurde die Baumwolle in einem Glasrohr mit NaOH übergossen, die okkludierte Luft entfernt, das Glasrohr zugeschmolzen, im Autoklaven auf die gewünschte Temp. erhitzt, nach dem Abkühlen der fl. Rohrinhalt titriert u. die Baumwolle mit verd. Essigsäure u. W. gewaschen u. bei 70° getrocknet. Die Viscositätsmessungen erfolgten bei $20 \pm 1^\circ$ mit 2%/ig. Lsgg. Bei 9 std. Erhitzen auf Temp. von 100—141° ergeben die Verss. für jede Temp. u. verschiedene NaOH-Konz. in graph. Darst. nahezu gerade Linien (Figur im Original). Den Einfluß geringerer NaOH-Konz. auf Baumwolle, die 6 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 130° mit Lauge erhitzt wurde, u. auf eine Kier-Baumwolle (Viscosität 314 Sek. bei 130°) nach 5 std. Erhitzen zeigt ein Diagramm im Original; verdünntere NaOH-Lsgg. haben eine größere Wrkg. als konzentriertere. Diese Resultate sind prakt. wichtig für die Kier-Behandlung der Baumwolle. Mit 3 verschiedenen viscosen Cellulosemustern wurden in Ggw. von n. NaOH bei verschiedenen Temp. kinet. Messungen ausgeführt. Nach dem Abkühlen u. Auswaschen der 7 Stdn. erhitzten Celluloseproben wurde die Viscosität bestimmt u. der Betrag der Veränderung, der in der Menge umgewandeltes „Cellulose A“ zum Ausdruck kam, berechnet. Es ergab sich (Figur), daß der Betrag der Umwandlung in jedem Fall proportional der ursprünglich vorhandenen Menge Cellulose A ist; die Rk. verläuft also anscheinend unimolekular (die Konstante K ist berechnet nach der Formel [$K = 1/t \cdot \log a/(a - x)$]).

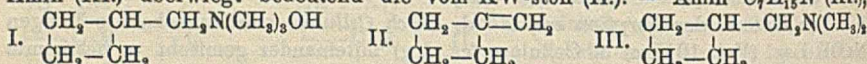
Zur Unters. der *Sorption von Alkali durch Cellulose* wurden bekannte Mengen NaOH-Lsg. (Vol. 10 ccm) u. Cellulose (ca. 1 g) miteinander gemischt u. bestimmte Mengen der Lsg. titriert (Ergebnisse siehe Figur im Original). Die Sorption des NaOH durch Cellulose wird durch Neutralsalze (NaCl, NaNO₃ etc.) erhöht. Erhitzen von Baumwolle mit Lsgg. von Neutralsalzen auf 120° ist ohne größeren Einfluß auf die Viscosität der Cellulose, während KCl in Verb. mit NaOH die Viscosität unter diesen Umständen stark herabsetzt. Gegenüber einer mit NaOH-Lsg. vorbehandelten Cellulose zeigt KCl eine Wrkg. entsprechend der einer äquivalenten Konz. von NaOH oder KOH; der Einfluß von NaCl, NaNO₃, BaCl₂ oder KNO₃ ist dagegen kaum merkbar. Die Sorption von NaCl oder KCl durch Cellulose aus 22%/ig. Lsgg. betrug nur ca. 1 g auf 100 g Cellulose. Beim Erhitzen von Baumwolle mit einer Lsg. von NH₄Cl oder CaCl₂ resultiert ein abgebautes Prod. von sehr niedriger Viscosität; NH₄OH-Lsg. allein ist nur von geringer Wrkg. — Verss. über die Einw. von verd. Säuren auf Cellulose wurden, um die abbauende Wrkg., bezw. Hydrocellulose-B. zu vermeiden, auf die Unters. der Einw. von $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{100}$ -n. HCl auf Cellulose bei 100° beschränkt. Zur Best. der Rk.-Geschwindigkeit würde Cellulose unter Rückfluß mit HCl gekocht, die Rk. durch Zugabe von k. W. zum Stehen gebracht, das Prod. gewaschen u. bei 70° getrocknet, die Viscosität von 2%/ig. Lsgg. bestimmt u. der %-Gehalt an Cellulose A u. die Konstanten k für die verschiedenen Reaktionsordnungen berechnet:

$k_{uni} = 1/t \log a/(a - x)$; $k_{bi} = 1/t (1/(a - x) - 1/a)$; $k_{ter} = \frac{1}{2} t (1/(a - x)^2 - 1/a^2)$,
 worin a = der Bruchteil Cellulose A in der Zeit 0 u. $(a - x)$ der in der Zeit t Minuten ist. k_{ter} erwies sich hierbei als ziemlich konstant. Der Temp.-Einfluß ist groß; die Konstante ist wahrscheinlich proportional der Säurekonz. Eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von Essigsäure reduzierte in 50 Min. die Viscosität einer Cellulose von 1480 auf 68 Sek. $\frac{1}{100}$ -n. HCl bewirkt dieselbe Viscositätserniedrigung in 10 Min. — Die Viscosität von Cellulose in Kupferoxydammoniak, unter H₂ bestimmt, wird durch Zutritt geringer Mengen Luft stark erniedrigt; Zutritt weiterer Luftmengen bewirkt nur geringe Erniedrigung. Bzgl. des Gehaltes an hypothet. Cellulose A ist für Cellulose derselben Viscosität annähernde Proportionalität zwischen der Wrkg. der Luft u. ihrer Menge festzustellen. Die Menge des Sauerstoffs, die nötig ist, um die Viscosität der Cellulose auf ihren kleinsten Grenzwert zu reduzieren, d. h.

alle Cellulose A in Cellulose B umzuwandeln, berechnet sich zu 5,3 cem pro g (bezogen auf n. Verhältnisse); es reagieren also 16 g O₂ mit ca. 2100 g Cellulose. Ein ähnlicher Wert ergibt sich aus Verss. mit NaOCl (16 g O auf 2500 g Cellulose). Das Mol.-Gew. der Cellulose muß daher, wenn 1 Atom O mit 1 Mol. Cellulose reagiert, mindestens 2500 betragen. Durch einfaches Kochen von Cellulose mit 4%ig. NaOH unter Zugabe von H₂O₂ (40 Min. bei Atmosphärendruck) wurde die Viscosität von 2160 auf 1,7 Sek. herabgesetzt, wobei die Cellulose, wie die Best. der Kupferzahl ergab, keinen nennenswerten Abbau erfuhr. Ultramikroskop. Unters. der Celluloselegg. zum Zwecke der Feststellung etwaiger Zunahme der Zahl der Kolloidteilchen entsprechend der Abnahme der Viscosität ergab infolge der tiefblauen Farbe der Lsgg. u. des weitgehenden Hydrationsgrades bei Verwendung anderer Lösungsm. nur ein negatives Resultat. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2395—2409. 1922. Stevenston.)

BUGGE.

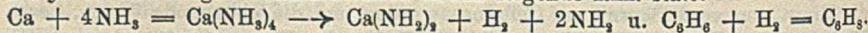
N. J. Demjanow und M. N. Dojarenko, *Methylencyclobutan*. Dieser KW-stoff konnte weder aus Methylencyclobutylamin u. HNO₃, noch aus Cyclobutylcarbinol u. Oxalsäure dargestellt werden. Zum Ziele führte nur die Zers. von *Trimethylmethylencyclobutylammoniumhydroxyd* (I). Es wurde aus dem nach BRUCE (Diss. München 1908) hergestellten Trimethylmethylencyclobutylammoniumjodid gewonnen unter Einw. von feuchtem Ag₂O. Bei Dest. vollziehen sich zwei Rkk., die B. von Amin (III.) überwiegt bedeutend die vom KW-stoff (II.). — Amin C₇H₁₅N (III.),



Kp.₇₄₀ 125,4—126°. D.₄ 0,8143, D.₁₅ 0,8019. Mol.-Refr. 36,70—36,71 (ber. 36,26). Salzsäures Salz II. in W. u. A. Chloroplatinat, orangegelbe Krystallenbündel, II. in h. W. Chloraurat, gelb, wl. in k. W. Pikrat, gelb, aus A., F. ca. 130°. — *Methylencyclobutan*, C₅H₈ (II.), Kp.₇₃₂ 40,6—41,6°. D.₄ 0,7683, D.₁₅ 0,7425. Mol.-Refr. 23,30 (ber. 22,62). Reagiert mit Br u. KMnO₄. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 193—200. 1917. Moskau.)

BIKERMAN.

A. W. Dumanski und A. W. Swerew, *Über die Einwirkung von Ammoniak und metallischem Calcium auf Benzol*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. haben die Beobachtung gemacht, daß beim Durchleiten von trockenem NH₃ durch trockenes Bzl. in Ggw. von Ca-Spähen Erwärmung stattfindet u. das Bzl. danach die Rkk. des *Dihydrobenzols* zeigt. Wahrscheinlich finden folgende Rkk. statt:

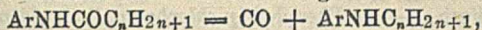


Kontrollverss. mit Ca-Ammonium u. Bzl. haben gleichfalls zur B. von Dihydrobenzol geführt. Die Rk. erfolgt am besten bei Zimmertemp. Bei 100—130° konnte keine B. von Dihydrobenzol beobachtet werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 994—96. 1916. Petrograd.)

OEHRN.

A. F. Holleman, *Über Monochlortrinitrobenzole*. Außer den bereits bekannten 2 Isomeren hat Vf. noch 3 andere dargestellt. 1. Das *1-Chlor-3,4,5-Trinitrobenzol*, aus 1,4,2,6-Chlordinitranilin durch Substitution der NH₂-Gruppe durch NO₂, Ausbeute 70%. Aus Bzl. umkrystallisierbar. Gelbe Krystalle, die bei 168° schm. 2. Das *1-Chlor-2,3,5-Trinitrobenzol*, das bei sehr energischer Nitrierung von 1-Chlor-2,3-dinitrobenzol entsteht. Die Krystalle schm. bei 106°. Durch Behandlung mit alkoh. NH₃ erhält man *2-Chlor-4,6-dinitranilin* vom F. 159°, woraus sich die Struktur ergibt. Auch erhält man die Verb. durch Chlorieren von 2,4-Dinitranilin mit KClO₃ in HCl. 3. Das *1-Chlor-2,3,4-Trinitrobenzol* entsteht aus der Nitrierung des 1-Chlor-2,3-dinitrobenzol nach der unter 2 angegebenen Methode. Nach langem Stehenlassen krystallisieren farblose Nadeln vom F. 69°. Bei kurzer Einw. vom alkal. NH₃ wird eine der Nitrogruppen durch NH₂ substituiert, und es resultiert ein bisher unbekanntes *Anilin* vom F. 112°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 294—95. 1922. Amsterdam.) LEWIN.

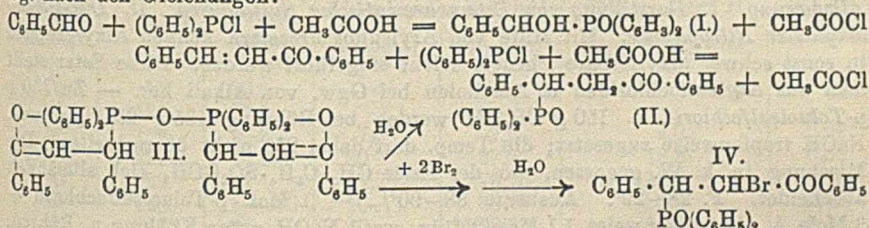
A. Mallhe, *Über die katalytische Zersetzung der Anilide*. Die katalyt. Zers. der Anilide verläuft zunächst nach der Gleichung:



aber das sekundäre Amin zerfällt in $\text{ArNH}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, so daß als Endprod. das entsprechende primäre Amin erhalten wird. — Dämpfe von *Acetanilid*, langsam über auf 400° erhitztes Ni geleitet, lieferten ein aus 14% CO_2 , 36% CO , 3% CH_4 , 47% H_2 gebildetes Gas, etwas NH_3 u. eine aus wenig Bzl. u. hauptsächlich Anilin bestehende Fl. Daraus folgt, daß eine partielle Zers. des Anilins unter B. von NH_3 u. Bzl. stattgefunden hat u. letzteres weiter in H_2 , C u. wenig CH_4 zerfallen ist. — Mit einem neuen, sehr wirksamen Ni wurden keine fl. Prodd., sondern nur ein aus 5% CO_2 , 20% CO , 25% CH_4 , 45% H_2 bestehendes Gas erhalten. — Gefälltes Cu als Katalysator ergab ganz ähnliche Ergebnisse. Das Gas bestand aus 19,5% CO_2 , 13,5% CO , 67% H_2 , die Fl. enthielt neben wenig Acetonitril wesentlich Anilin. — Mit Al wurde ein Gas der Zus. 18% CO_2 , 9% CO , 11% CH_4 , 62% H_2 , aber ebenfalls kein Methylanilin erhalten. Dimethylanilin lieferte bei 400° (Al) ein Gas mit 70% CH_4 u. 24% H_2 . — Die homologen Anilide verhalten sich ganz gleich. Die Gase bestanden bei *o*-Acetoluid (Ni) aus 9% CO_2 , 42% CO , 12% CH_4 , 37% H_2 , bei *m*-Acetoluid (Cu) aus 21% CO_2 , 9% CO , 60% H_2 , bei *o*-Propiitoluid (Ni) aus 15% CO_2 , 26% CO , 5% C_nH_{2n} , 54% H_2 . — In allen Fällen bildet sich ein Nd. von Kohle auf dem Katalysator, ohne jedoch dessen Wrkg. völlig aufzuheben. — Es besteht nach diesen Verss. wenig Hoffnung, die Zers. auf die B. sekundärer Amine beschränken zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1716—19. Paris.)

LINDENBAUM.

J. B. Conant, J. B. S. Braverman und R. E. Hussey, *Additionsreaktionen der Phosphorhaloide*. VI. Die 1,2- und 1,4-Addition von Diphenylchlorphosphin. (V. vgl. CONANT u. COYNE, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2530; C. 1923. III. 300.) Diphenylchlorphosphin reagiert mit Benzaldehyd u. Benzalacetophenon bei Ggw. von Eg. nach den Gleichungen:



Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid bildet sich wahrscheinlich das Zwischenprod. III, das mit W. behandelt in II. übergeht. Lagert man in Chlf.- oder Essigsäureanhydridlsg. Br an, so entstehen bei der Behandlung mit W. 2 stereoisomere Monobromketophosphinoxyde (IV). Durch direkte Bromierung von II. erhält man nur eines der Isomeren. Die hochschm. Isomeren gehen bei der Behandlung mit alkoh. NaOH bei Zimmertemp. in das ungesätt. Ketophosphinoxyd über, während die niedrighschm. Verb. unter den gleichen Bedingungen zu II. reduziert wird.

Experimentelles. α -Oxybenzylidiphenylphosphinoxyd, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (I). Man löst 5 g Benzaldehyd in 3 g Eg. u. 10,4 g Diphenylchlorphosphin u. gießt das Gemisch nach $\frac{1}{2}$ std. Stehen in W. Aus h. Toluol Krystalle, F. 230° . — α -Phenyl- β -benzyläthylidiphenylphosphinoxyd, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (II), aus h. A., F. 227° . — α -Phenyl- β -[p-chlorbenzoyl]-äthylidiphenylphosphinoxyd, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PCl}$, F. 225 — 226° . — α -Phenyl- β -brom- β -benzyläthylidiphenylphosphinoxyd, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PBr}$. Durch Erhitzen mit Br in Chlf.-Lsg. (30 Min.). Aus A., F. 187° . Das niedrighschm. Isomere ist leichter l. in A. F. 158° . — α -Phenyl- β -brom-[p-chlorbenzoyl]-äthylidiphenylphosphinoxyd,

$C_{27}H_{21}OPClBr$, FF. der beiden Isomeren 187° u. 196° . — α -Phenyl- β -benzoylvinyldiphenylphosphinoxyd, $C_{27}H_{21}O_2P$, F. 143° . Durch Red. mit Zn-Staub u. Eg. entsteht die gesätt. Verb. — α -Phenyl- β -[p-chlorbenzoyl]-vinyldiphenylphosphinoxyd, $C_{27}H_{20}O_2P$. Gelbe Nadeln, F. 151° . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 165—71. Cambridge [Mass.])
SONN.

O. W. Brown und J. C. Warner, *Elektrolytische Darstellung von o-Amidophenol. Wirkung des Kathodenmaterials.* (Vgl. Trans. Amer. Electr. Soc. 41. 225; C. 1923. I. 507.) Als Kathodenmaterial sind bei der elektrolyt. Red. der alkal. Lsg. von o-Nitrophenol bei niedrigen Stromdichten (1—2 Amp./qdm) Cu, Zn, Zn-Amalgam u. Ni am wirksamsten. Bei größeren Stromdichten (4—10 Amp./qdm) gibt Pb die größte Ausbeute, bei Anwendung von Zn u. den Amalgamen von Zn u. von Pb ist sie niedriger. Zersetzungsspannung u. Depolarisationsvermögen geben für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines bestimmten Kathodenmaterials keinen Anhalt. Diese wird am besten unmittelbar durch den Vers. erkannt. (Journ. Physical Chem. 27. 455—65. Bloomington, Indiana Univ.)
BÖTTGER.

O. Hinsberg, *Über Chloral-p-acetaminophenol.* Diese Verb. bildet sich, wenn man 10 g wasserfreies Chloral in eine h. konz. Lsg. von 10 g p-Acetaminophenol einträgt, 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt u. 24 Stdn. stehen läßt. Farb- u. geschmacklose Krystalle, F. ca. 160° (Zers.), die bei schnellem Erhitzen auf 120° quantitativ wieder in die Komponenten zerfallen. Bei Zimmertemp. geht die Zers. sehr langsam vor sich (Gewichtsverlust 5% in 20 Tagen). Die Spaltung erfolgt auch durch sd. Wasser. Die narkot. Wrkg. ist weit geringer als die des Chlorals. — Die Formel $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ würde die Verb. als Vertreter der noch unbekanntenen Halbacetale des Chlorals mit aromat. Komponente erscheinen lassen, die Zersetzlichkeit der Verb. stellt diese Auffassung jedoch in Frage u. macht vielleicht die Formulierung als einfache Molekülverb. notwendig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1734.)
LINDENBAUM.

W. A. Ismailski und B. A. Rassorenow, *Arbeiten aus dem Gebiete der Alkylierung. I. Darstellung von Estern aromatischer Sulfosäuren. II. Darstellung alkylierter Nitrophenole.* Mit Hilfe von Arylsulfosäureestern können Alkylgruppen in sonst schwer alkylierbare Phenole leicht eingeführt werden. Diese Ester stellt man aus Arylsulfochloriden u. Alkoholen bei Ggw. von Alkali her. — Zu 150 g p-Toluolsulfochlorid u. 150 g CH_3OH werden bei Rührung 135 g 25,6%ig. wss. NaOH tropfenweise zugesetzt; die Temp. darf dabei 25° nicht überschreiten. Die Mischung in k. W. gegossen, wo der Ester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2OCH_3$ sich allmählich abscheidet. F. $28-29^{\circ}$. Ausbeute 88—90%. — 1 Mol. p-Toluolsulfochlorid + 3 Mole A. + tropfenweise 1,1 Mol (25%ig. wss.) NaOH unter Kühlung u. Rühren. In k. W. fällt ein weißer Nd. vom Ester aus. F. 31° . Ausbeute 83—85%. — *Alkylierung des Nitrophenols* mit Hilfe von Toluolsulfosäureestern. In die Mischung von 139 g o-Nitrophenol u. 192 g 25,6%ig. wss. NaOH werden unter Rühren 204 g techn. p-Toluolsulfosäuremethylester eingetragen. Alles 3—4 Stdn. bei $95-100^{\circ}$ erwärmt, in W. gegossen, mit Ä. extrahiert. Die Fraktion $265-268^{\circ}$ des äth. Auszugs enthält o-Nitroanisol, $C_7H_7O_2N$, Ausbeute 80%. — 144 g p-Toluolsulfosäureäthylester u. 100 g p-Nitrophenol sind mit 98 g 31%ig. wss. NaOH versetzt (3—4 Stdn., Wasserbad). Es entsteht in 90% Ausbeute p-Nitrophenol, $C_6H_5O_2N$, F. $59-60^{\circ}$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 359—68. 1920. Lab. d. „Glawanils“.
Moskau.)
BIKERMAN.

André Brochet, *Katalytische Hydrierung der Flüssigkeiten unter der Einwirkung gewöhnlicher Metalle. VII. Phenole.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 554. 17. 50. 55. 27. 899; C. 1914. II. 388. 1915. II. 69. 73. 1921. I. 436. C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 190. 172. 1499; C. 1914. II. 695. 1921. III. 874; ferner CORNUBERT, Ann. de Chimie [9] 16. 141; C. 1921. III. 1159.) Zur Anwendung

kommen als Katalysatoren hochaktives Ni, Carbonatnickel u. Formiatnickel, die nach den Angaben des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 816; C. 1923. III. 345) hergestellt werden. Phenol wird bei 100–150° unter gewöhnlichem Druck nur langsam, aber lebhaft unter 10–15 Atmosphären hydriert. Schwieriger als Phenol werden zweiwertige Phenole u. Pyrogallol hydriert, auch die Kresole, deren Hydrierungsgeschwindigkeit bei 170° die des Phenols bei 150° erreicht. Die Ergebnisse beim Phenol u. den Kresolen zeigen folgende Tabelle:

Dauer	Phenol		o-Kresol		m-Kresol		p-Kresol	
	Temp. °	Atm.	Temp. °	Atm.	Temp. °	Atm.	Temp. °	Atm.
0	120	15	95	15	50	15	40	15
5 Min.	120	11	115	13	70	16	80	16
15 „	120	6,5	120	7	115	15	115	13
30 „	122	1,5	123	1	126	6	140	7
45 „	121	0	125	0	126	1	145	1
60 „	121	Depression	—	—	124	0	136	0

Verwendet wurde hochakt. Ni, das jedesmal gesondert hergestellt wurde u. zwar 20 g auf 200 g Substanz. Die Hydrierung wird lebhaft erst oberhalb 100°. Bei einem besonderen Phenolvers. waren für 0,5 u. 10 Min. die Drucke 15; 6,5 u. 0,5 Atmosphären. — Einw. der Temp. bei gewöhnlichem Druck. 200 g Krystallphenol wurden mit 20 g Carbonatnickel hydriert, die Temp. in ¼ Stde. um 10–15° gesteigert. Die H-Aufnahme begann bei 50°, betrug nach 1 Stde. bei 87° 1 Liter, nach 1½ Stde. bei 113° 2,7 Liter u. nach 2 Stdn. bei 145° 5½ Liter; erforderlich sind 144 Liter. — Einw. des Drucks. Zur Anwendung kamen 200 g Phenol, 20 g Carbonatnickel; der App. wurde erwärmt u. geschüttelt. Nach 35 Min. wurde neuer H zugefügt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Hydrierung des Phenols unter Druck.

Dauer Minuten	Temp. °	Druck Atm.	Absorbiertes Vol. in l		Wrkg.: ccm H pro g, Min., Atm.	Phenol- gehalt
			Intervall.	Gesamt.		
0	15	26,5	—	—	—	1
10	120	27,5	—	—	—	1
17	159	26,25	7,5	7,5	2,0	0,93
25	222	14,25	60	67,5	18,8	0,55
30	222	12	11,25	78,75	10,0	0,47
35	220	10–29	10	88,75	9,0	0,41
40	236	21	40	128,75	16,0	0,16
45	225	18	15	143,75	7,7	0,06
50	212	17	5	148,75	2,9	0,03
55	200	16,75	1,25	150	0,7	0,02
62	196	16	3,75	153,75	0,2	0
80	196	16	0	153,75	0	0

Mit roher oder 95%ig. Carbonsäure waren die Ergebnisse unbefriedigend. Auch mit kleinen Mengen an Katalysator kann auf Kosten der Zeit gut hydriert werden. Bei 150–160° u. 25 Atmosphären am ersten Tage (10 Stdn.) 320 Liter, am zweiten Tage (10 Stdn.) 190 Liter. Die Umsetzung war quantitativ. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 583; C. 1923. I. 307.) In dem früher beschriebenen App. (Bull. Soc. Chim. Paris 15. 554; C. 1914. II. 388), der eine Filtration des Katalysators ermöglicht, konnten 6300 g Phenol in Portionen zu 700 g mit 40 g hochaktivem Ni bei 150° unter 20 Atmosphären Druck in 11 Tagen (die letzte Portion erforderte 3 Tage) zu 90% zu Cyclohexanol hydriert werden. Ganz analog vollzog sich die Hydrierung der 3 Kresole, nur wurde die Temp. auf 160–170° erhöht. Die Ausbeuten sind fast oder völlig quantitativ. — o-Methylcyclohexanol, Kp. 163–164°.

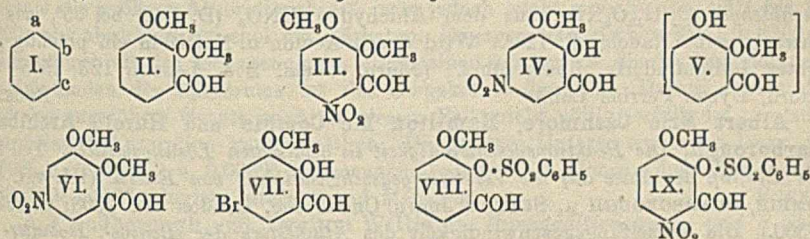
— *m*-Methylcyclohexanol, Kp. 170–171°. — *p*-Methylcyclohexanol, Kp. 170–171°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1270–80. 1922) SIELISCH.

A. Brochet und R. Cornubert, *Katalytische Hydrierung der Flüssigkeiten unter der Einwirkung gewöhnlicher Metalle*. VIII. *Naphthole*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1280–85. 1922. — C. 1921. III, 874.) SIELISCH.

Shoichiro Nagai, *Untersuchungen über die Darstellung von Heliotropin aus Isosafrol und α -Homoheliotropin aus Safrol durch Ozon*. (Vgl. NAGAI, Journ. of Chem. Ind. [Tokyo] 23. 56. 151 [1920]. 25. 52. 631 [1922]. Bericht SCHIMMEL & Co. 1923. 103.) Isosafrol wurde in einem Gemisch von 1 Vol. COI, Tetrachloräthan oder Chlf. mit 3 Vol. PAe. mit 2–3%ig. O₃ behandelt. Zers. man das ausgeschiedene Ozonid mit NaHSO₅-Lsg., so erreicht die Ausbeute an Heliotropin 85%. Analog wurde α -Homoheliotropin (α -Homopiperonal) aus Safrol gewonnen. Man erhält den Aldehyd mit 60–65% Ausbeute durch Röhren der Eg.-Lsg. des Ozonids mit W. u. Zn-Staub. Hellgelbes Öl von heliotropinähnlichem Geruch, verharzt leicht. Kp.₃ 131–133°; Kp.₇₅₀ 210° (Zers.); D.¹⁵ 1,2654; n_D¹⁵ = 1,5547. Ll. in organ. Lösungsm. Liefert mit 85–95% Ausbeute eine durch Säure u. Alkali spaltbare Disulfitverb. — Oxim, Nadeln, F. 119°. — Semicarbazon, F. 175–176°. — Phenylhydrason, F. 176°. (Journ. Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University 13. 185–92. Tokyo, Univ., Sep. vom Vf.) RICHTER.

William Davies, *Substitution in vicinal trisubstituierten Benzolderivaten*. Teil I. Nach KARRER u. KURT MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1398; C. 1915. II. 948) findet Substitution bei Phenolen u. arom. Aminen so statt, daß sich zunächst ein Ammonium- oder Oxoniumsalz bildet durch Anlagerung des einwirkenden Prod. an das N- oder O-Atom u. daß erst in 2. Linie Kernsubstitution (in *p*-Stellung) eintritt. Vf. untersuchte, inwieweit diese Theorie für einige anomale Fälle zur Erklärung von Substitutionen dienen kann. Bei einer Verb. von Typ (I.) könnte infolge sterischer Hinderung das Zwischenprod. in bezug auf *b* nicht gebildet werden. Nun zeigten PERKIN u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 105. 2389; C. 1915. I. 10), daß die Titrierung von Veratrumaldehyd (II.) zur Verb. III. führt, was mit der Theorie übereinstimmt, da die mittelständige Methoxygruppe (*b*) zur B. des Zwischenprod. infolge ster. Hinderung nicht in Frage kommt, wohl aber die endständige (*a*), wodurch bei nachfolgender Substitution die *p*-Stellung von *a* besetzt wird. Die Nitrierung des *o*-Vanillins, die zur Verb. IV. führt, ist ein besonderer Fall, da die Hydroxylgruppe ein kleineres Vol. hat als die Methoxygruppen u. einen größeren lenkenden Einfluß ausübt. Verb. (IV.) wurde methyliert. Das Methylierungsprod. wird durch Alkali leicht in Nitro-*o*-vanillin zurückverwandelt, was nach Ansicht des Vfs. für die *m*-Stellung der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe beweisend ist, da bei einer anderen Stellung der Nitrogruppe (V.) hätte gebildet werden müssen. (IV.) kann außerdem in die bekannte Säure (VI.) übergeführt werden. Das Bromierungsprod. von *o*-Vanillin kann nach dem Methylieren u. Nitrieren durch Aceton u. NaOH in ein Indigotinderiv. übergeführt werden; außerdem ist das Methylierungsprod. vom Brom-*o*-Vanillin identisch mit dem des *o*-Veratrumaldehyds, weshalb dem nicht methylierten Prod. die Formel (VII.) zuerkannt werden muß. — Bei der Nitrierung u. Bromierung von *o*-Veratrumaldehyd hängt die von dem Substituenten eingenommene Stellung augenscheinlich von der Natur der eintretenden Gruppe ab, wofür Vf. keine Erklärung zu geben vermag. Er verweist auf die Feststellung von ROBINSON (Annual Reports 1921. 83), wonach eintretendes Halogen durch positive Gruppen in der Regel in die *m*-Stellung dirigiert wird in höherem Maße, als wenn der eintretende Substituent eine Nitrogruppe ist. — Vf. untersuchte, ob bei Modifizierung der mittleren Gruppe im *o*-Veratrumaldehyd u. *o*-Vanillin die erwartete Substitution stattfindet. 2-Benzolsulfoxy-3-methoxybenzaldehyd (VIII.) wird durch Nitrieren übergeführt in 6-Nitro-2-benzolsulfoxy-3-meth-

-oxybenzaldehyd (IX.); geht durch Oxydation in eine Säure über, die mit dem Nitrierungsprod. der 2-Benzolsulfoxy-3-methoxybenzoesäure identisch ist. Wird also im o-Vanillin oder der entsprechenden Säure die p-lenkende Kraft der Hydroxylgruppe geschwächt, so tritt p-Substitution zur Methoxygruppe ein. — 2-Methoxy-3-äthoxybenzaldehyd gab bei der Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,42) sowohl 5-Nitro- wie auch 6-Nitro-3-äthoxy-2-methoxybenzaldehyd, letzteres jedoch nicht als Hauptprod., wie man nach dem Verlauf der Nitrierung des o-Veratrumaldehydes erwarten sollte. 3-Äthoxysalicylaldehyd gibt bei der Nitrierung 5-Nitro-2-oxy-3-äthoxybenzaldehyd, eine der Nitrierung von o-Vanillin völlig analoge Rk. Das Methylierungsprod. wird durch NaOH-Lsg. wieder entmethyliert. Ebenso wird 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzoesäure, durch Oxydation aus dem Aldehyd erhalten, durch alkal. Hydrolyse in eine Nitrohydroxyäthoxybenzoesäure u. nicht in eine Nitrohydroxymethoxybenzoesäure umgewandelt. Hier gilt dasselbe wie für (IV.). — Die Bromierung vom o-Vanillin u. o-Veratrumaldehyd. Das Bromatom steht in m-Stellung zur Aldehydgruppe. — Die Nitrierung von 2-Methoxy-3-äthoxybenzoesäure mit konz. HNO_3 (D. 1,42) bei 15–20° lieferte als Hauptprod. 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzoesäure, neben 6-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzoesäure.



Experimentelles. 5-Nitro-2-oxy-3-methoxybenzaldehyd (IV.) durch Zusatz einer Lsg. von 5 ccm HNO_3 (D. 1,42) in 20 ccm Essigsäure zu einer k. Lsg. von 15,2 g o-Vanillin in 70 ccm Eg, schwach gelbe Nadeln, F. 140–141°, ll. in organ. Lösungsm., wl. in h. W. Na-Salz, aus W. gelbe Nadeln. — 5-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}$, aus Nitro-o-vanillin, gel. in einer Mischung von CH_2J u. Chlf., u. gepulvertem Ag_2O durch 3-std. Sieden, farblose Nadeln, ll. in h., etwas l. in k. CH_3OH , swl. in sd. W., unl. in k. NaOH-Lsg. — Nitroveratrumaldehyd (III.) aus Veratrumaldehyd in Eg-Lsg. durch Nitrieren mit der theoret. Menge HNO_3 , F. 88°. — 6-Nitro-2-benzolsulfoxy-3-methoxybenzaldehyd (IX.), $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}$, aus 2-Benzolsulfoxy-3-methoxybenzaldehyd von F. 121° u. der 20-fachen Menge rauchender HNO_3 (D. 1,5), aus A. Nadeln, F. 145°. Wird im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temp. grünblau. 6-Nitro-2-benzolsulfoxy-3-methoxybenzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{NS}$, aus dem Aldehyd mit KMnO_4 , Blättchen, F. 218°. — 5-Brom-2-oxy-3-methoxybenzaldehyd (VII.) nach RUPP u. LINCK (Arch. der Pharm. 253. 33; C. 1915. I. 529). — 5-Brom-2,3-dimethoxybenzaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}$, aus (VII.), gel. in CH_3OH , durch Einw. von Methylsulfat u. äquivalenter Menge NaOH, Nadeln, F. 81°; hat einen stechenden, zum Nießen reizenden Geruch. — 5-Brom-6-nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{NBr}$, aus 5-Brom-2,3-dimethoxybenzaldehyd durch Auflösung in der 20-fachen Menge HNO_3 (D. 1,42) (10–20°), aus CH_3OH oder Eg. schwach gelbe Nadeln, F. 141°, kann durch Einw. von Aceton u. NaOH in ein Indigotinderiv. übergeführt werden. — 5-Brom-2,3-dimethoxybenzoesäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}$, aus dem Aldehyd, der in Suspension einer h. wss. MgSO_4 -Lsg. mit h. KMnO_4 -Lsg. behandelt wurde, Nadeln, F. 120°, wl. in h. W. — 3-Äthoxysalicylaldehyd, nach Reinigung des Handelsprod. durch Dest. mit Wasserdampf gelbe Nadeln, F. 64–65°, Kp_{74} , 263–264° (leichte Zers.), ll. in organ. Lösungsm., wl. in W. unter Gelbfärbung der Lsg. — 5-Nitro-

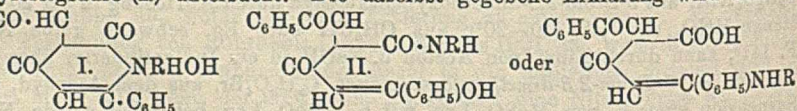
2-oxy-3-äthoxybenzaldehyd, $C_9H_9O_3N$, aus A. gelbe Krystalle, F. 158°. — 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{11}O_5N$, durch Methylieren des Aldehyds von F. 158° mit Ag_2O u. Methyljodid in Chlf., Nadeln, F. 118,5°. — 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzoesäure, $C_{10}H_{11}O_6N$, aus dem Aldehyd mit überschüssigem $KMnO_4$ in Ggw. von $MgSO_4$, aus 90%ig. A. Nadeln, F. 177°, mäßig l. in h., wl. in k. W. — 5-Nitro-2-oxy-3-äthoxybenzoesäure, $C_9H_9O_6N$, Nadeln, F. 205°, wl. in k. W. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. braunviolette Färbung. Natriumsalz, Nadeln, wl. in k. W. — 2-Methoxy-3-äthoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{12}O_3$, aus Äthoxysalicylaldehyd in alkal. Lsg. mit Methylsulfat, aus W. Nadeln, F. 45°. — 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzaldehyd, aus CH_3OH Nadeln, F. 118,5°. — 2-Methoxy-3-äthoxybenzoesäure, $C_{10}H_{12}O_4$, aus dem Aldehyd mit h. $KMnO_4$ -Lsg., Krystalle, F. 59°, mäßig l. in k. W. — 5-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzoesäure, $C_{10}H_{11}O_6N$, Nadeln, F. 177°. — 6-Nitro-2-methoxy-3-äthoxybenzoesäure, $C_{10}H_{11}O_6N$, Prismen, F. 157,5°. — 5-Brom-2-oxy-3-äthoxybenzaldehyd, gelbe Nadeln, F. 94°, ll. in h., wl. in k. A. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Mit salzsauren p-Nitrophenylhydrazin wird ein rotes, kristallin. Hydrazon erhalten. Wird in methylalkoh. Lsg. durch Methylsulfat u. $NaOH$ in 5-Brom-2-methoxy-3-äthoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{11}O_3Br$, übergeführt, aus A. Nadeln, F. 95°, ll. in h., wl. in k. A. — Nitrierungsprod. von 5-Brom-2-methoxy-3-äthoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{10}O_3NBr$, aus dem Aldehyd u. HNO_3 (D. 1,42) bei 35°, aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 128°. Wird durch Aceton u. $NaOH$ in ein prächtig gefärbtes Indigotinderiv. übergeführt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1575–93, Oxford, Dyson Perrins Lab.)

BOCK.

Albert Eric Cashmore, Hamilton Mc Combie und Harold Archibald Scarborough, Die Reaktionsgeschwindigkeit in gemischten Lösungsmitteln. Teil IV. Der Einfluß der Base auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern. (III. vgl. Mc COMBIE, SCARBOROUGH u. SETTLE, Journ. Chem. Soc. London 121. 2308; C. 1923. I. 300.) Die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylesters der Benzoe-, Isobutter- u. Brombenzoesäure in ihren Lsgg. in A.-W.-Gemischen durch $Ba(OH)_2$, KOH , $LiOH$ u. $N(C_2H_5)_3(OH)$ wurde gemessen, u. es wurde gefunden, daß es sich dabei um Rkk. 2. Ordnung handelt, die unabhängig von der Konz. sind. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der 4 Basen in der vorstehend angegebenen Reihenfolge ab. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen somit nicht mit der relativen Stärke der Basen in ihren wss. Lsgg. überein, scheinen jedoch eine Funktion der relativen Stärke u. ihrer Fähigkeit, Alkoholate zu bilden, zu sein. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit u. der Zus. des Lösungsm. darstellt, zeigt gewisse charakterist. Eigentümlichkeiten, die allen Basen gemeinsam sind. Die den A.-W.-Komplexen entsprechenden krit. Punkte fallen jedoch bei den einzelnen Basen nicht zusammen. Die A.-W.-Komplexe mit 80 u. 30% A. sind unabhängig von der Natur des Esters, der Base u. von der Temp. (Journ. Chem. Soc. London 123. 197–207. Cambridge, Chem. Lab.)

BÖTTGER.

P. Petrenko-Kritschenko, Über die Laktamderivate der Dihydrobenzoylessigsäure. In einer Arbeit mit SCHÖTTLE (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 645; C. 1916. I. 929) hat Vf. merkwürdige Umlagerungen von Laktamderiv. der Dehydrobenzoylessigsäure (I.) untersucht. Die daselbst gegebene Erklärung wird nun da-



durch vervollständigt, daß Vf. eine den Rkk. vorangehende Isomerisation zu (II.) annimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 251–59. 1917. Odessa.) BIKERMAN.

K. Wolkow, Über die Einwirkung von Magnesium auf eine Mischung von

Allylhalogenid und Cuminol. Der Alkohol $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ wurde aus $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ u. $CH_2 : CH \cdot CH_2Br$ mittels Mg dargestellt. $Kp_{17,5}$ 140°, Kp_{25} 158°. D_{25}^{25} 0,9470. Mol.-Refr. 60,39. Bei Oxydation geht in β -Cumenyläthylenmilchsäure, $C_{12}H_{16}O_3$, über, F. 95°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 259—63. 1917. Kiew.)

BIKERMAN.

Gartha Thompson, Die ultravioletten Absorptionsspektren von Eugenol und Isoeugenol. Vf. nahm die Absorptionsspektren von Eugenol und Isoeugenol auf u. prüfte, ob die von CRYMBLE, WRIGHT, STEWART und GLENDINNING (Journ. Chem. Soc. London 99. 451; C. 1911. I. 1413) aufgestellte Gesetzmäßigkeit, wonach von 2 isomeren Stoffen derjenige mit der höchsten Konjugation die größte Absorptionskraft besitzt, für diese Verb. gilt. Die Unters. wurde an $\frac{1}{2}n$ alkoh. Lsg. ausgeführt. Die Absorptionskurven werden in 2 Figuren wiedergegeben, wo die Wellenlängen als Abszisse u. der Auslöschungskoeffizient $\log \frac{J}{J'}$ als Ordinate genommen sind, wo J die anfängliche Intensität und J' die Intensität des Lichtes nach Passieren der Lsgg., c die Konz. in mg/Mol. auf L. u. d die Länge des Gefäßes in cm ist. Vollständige Absorption wurde für Eugenol bei Wellenlänge 3200, für Isoeugenol bei 3300 gefunden. Der angeführten Gesetzmäßigkeit entsprechend hat bei 3300 Isoeugenol die größere Absorptionskraft, was jedoch nicht zutrifft von 4000 bis fast 3300; hier absorbiert Eugenol am stärksten. Dagegen ist zwischen 3320 u. 2380 die Absorptionskraft des Isoeugenols im allgemeinen stärker als die des Eugenols; nur an den Enden des Spektrums ist das Umgekehrte der Fall. Daraus ergibt sich, daß das angeführte Gesetz auch in diesem Fall nicht völlig erfüllt ist, trotzdem hier relative Absorption kaum statthat. Die letztere Unters. wurde an Lsgg. von 0,0005 n. (Eugenol) u. 0,00005 n. (Isoeugenol) ausgeführt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1594—1597. Rugby, International Mansions.)

BOCK.

J. J. Sudborough und Gwylym Williams, Bromaddition an α - und β -Chlor- und Bromzimsäuren und deren Ester. Addiert man an die beiden raumisomeren α -Chlorzimsäuren Br, so entstehen 2 asymmetr. C-Atome u. daher 2 rac. Gemische. Die α -Bromzimsäuren liefern bei der Addition von Br nur ein a. C-Atom. — Versuche. α -Bromzimsäuremethylester, $C_{10}H_9O_2Br$, wurde kristallin., F. 22,5 bis 23°, gefunden. — Die Addition von Br an die α -Bromzimsäuren u. deren Ester geht in der Dunkelheit sehr langsam vor sich, ist nach 22 Tagen noch nicht vollständig, wogegen im Tageslicht bereits nach 4 Tagen alles Brom aufgenommen ist. Die Ester addieren rascher als die Säuren. Beide Säuren liefern das gleiche Additionsprod. — α - α - β -Tribrom- β -phenylpropionsäure (vgl. KINNICUTT u. PALMER, Amer. Chem. Journ. 5. 383 [1883]). Auch die Methylester geben gleiche Bromadditionsprod. Die Bromaddition an die β -Bromzimsäuren u. deren Ester geht in der Dunkelheit schneller vor sich als an die α -Verb. Beide Säuren geben α - β - β -Tribrom- β -phenylpropionsäure, F. 146—147° (Zers.) (MICHAEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1380 [1886]). Beide Methylester geben α - α - β -Tribrom- β -phenylpropionsäuremethylester, $C_{10}H_9O_2Br_3$, feine Büschel aus verd. A., ll. in organ. Lösungsm., F. 42—43° (Zers.). Die Addition von Brom an die α - u. β -Chlorzimsäuren u. deren Ester zeigt, daß die Ester rascher addieren als die Säuren u. die β -Verb. rascher als die α -Verb. Aus beiden isomeren β -Säuren scheint, obwohl 2 verschiedene Prodd. zu erwarten waren, die gleiche Dibromchlorzimsäure zu entstehen, denn das Prod. macht einen einheitlichen Eindruck u. verändert den F. beim Umkrystallisieren nicht. Analysen stimmen auf β -Chlor- α - β -dibrom- β -phenylpropionsäure, $C_9H_7O_2ClBr_2$, Prismen aus Chlf., F. 143—144° (Zers.). Aus den stereoisomeren α -Chlorsäuren entstanden (uneinheitliche) Prodd. von der Zus. $C_9H_7O_2ClBr_2$, die sich nicht trennen ließen. (Journ. of the Indian Inst. of Science 5. 107—18. Bangalore.)

SCHMELKES.

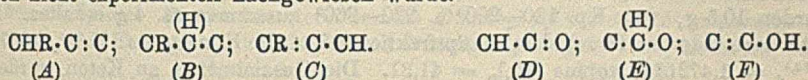
Thomas Harold Durrans, *Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf organische Substanzen*. Teil II. Vf. untersuchte unter denselben Bedingungen wie früher (Teil I. Journ. Chem. Soc. London 121. 44; C. 1922. III. 144) weitere Bzl.-Deriv. auf ihr Verh. gegen Sulfurylchlorid u. erhielt *Benzylchlorid* u. *Benzoesäure* aus Benzylbenzoat; Spuren von *Acetanhydrid* u. *Benzoesäure* aus Benzylacetat; *2,4,6-Trichloranisol* aus Anisol; *5-Chlorosalicylaldehyd* aus Salicylaldehyd; *3,5-Dichloranisaldehyd*, $C_8H_6O_2Cl_2$, F. 61,5°, aus Anisaldehyd. Wurde durch Chromsäure zur *3,5-Dichloranisäure*, F. 202—202,5°, oxydiert, welche letztere mit konz. HJ *3,5-Dichlor-4-oxybenzoesäure*, F. 265°, lieferte. *3,5-Dichloranisaldehyd* gab mit konz. HJ analog *3,5-Dichlor-4-oxybenzaldehyd*, F. 156°. — α,β -*Dichlor- β -phenylpropionaldehyd*, $C_9H_8OCl_2$, aus Zimtaldehyd u. SO_2Cl_2 , Kp.₁₀ 151—153°, erstarrt selbst beim Abkühlen auf -12° nicht, hat einen scharfen, an Ozon erinnernden Geruch. Wird durch HNO_3 leicht, durch CrO_3 schwerer zu einer Säure oxydiert, die bei der Hydrolyse mit NaOH ω -*Chlorstyrol* liefert. NAAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 246; C. 91. I. 503) gab für diesen Aldehyd eine von der obigen abweichende Beschreibung. — α,β -*Dichlor- β -phenylpropionsäure*, $C_9H_8O_2Cl_2$, aus Zimtsäure u. SO_2Cl_2 bei sechswochenlanger Einw., F. 167—168°, wl. in CCl_4 u. CS_2 . Wird durch NaOH hydrolysiert u. liefert ω -*Chlorstyrol*, Öl, Kp.₁₈ 83°, neben α -*Chlorzimtsäure*, F. 139°. — *3,5-Dichlor-2-aminobenzoessäure*, $H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot COOH$, aus Anthranilsäure u. SO_2Cl_2 , (Vgl. ELLER u. KLEMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 217; C. 1922. I. 544.) blaugrün, aus Bzl. Nadeln, F. 223°. Geht durch Eg. in eine Verb. von F. 278° über, wahrscheinlich das *Acetylaminoderiv.*; wird durch Erhitzen auf 260° unter CO_2 -Abspaltung in *Dichloranilin* übergeführt. Neben obiger Säure wurde in geringer Menge eine olivengrüne Verb., F. 277°, isoliert, unl. in Säuren u. Alkalien u. organ. Lösungsm. — *Tetrachloranethol*, $C_{10}H_{10}OCl_4$, aus Anethol u. SO_2Cl_2 , Krystalle, F. 70,5°, Kp.₁₇ 191°. Verliert bei Einw. von $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. ein Atom Chlor, liefert durch Erhitzen mit n-alkoh. NaOH eine Verb. $C_{10}H_9OCl_3$, F. 36°, Kp.₁₀ 164°, die einen an Amylsalicylat erinnernden Geruch besitzt. — *Tetrachlormethylchavicol*, $C_{10}H_{10}Cl_4$, aus Methylchavicol u. SO_2Cl_2 , Kp.₁₃ 199°, erstarrt nicht bei -15°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1424—1429. Oxford, Dyson Perrins Lab.) BOCK.

A. Uspenski und I. Turin, *Eine Synthese stereoisomerer 1,4-Dibromhexamethylene*. Wiederholung der Baeyerschen Synthese (vgl. LIEBIGS Ann. 278. 92; C. 94. I. 496) aus Bernsteinsäurediäthylester. Zwischenprodd.: *Succinylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{12}H_{16}O_6$. Darst.: 100 g Bernsteinsäureester + 4 ccm absol. A. + 27 g Na (Rückflußkühler), zuerst bei Zimmertemp., dann 5 Stdn. bei 60°, 2 Stdn. bei 100°, 25 Stdn. bei 110°; Na-Salz wird mit wss. H_2SO_4 zers. Ausbeute 60,3 g. Aus h. A., F. 127°. Alkoh. Lsg. fluoresziert. *Diketohexamethylen*, aus A., F. 77,5°. *1,4-Dioxyhexahydrobenzol*, $C_8H_{12}O_2$, F. der trans-Verb. 199°, F. der cis-Verb. (aus Aceton) 100—102°. — 9 g trans-Verb. mit wss. HBr auf 100° erhitzt (1 Stde.) gaben 6,9 g festes *trans-Dibromid*, $C_8H_{10}Br_2$, F. 113°, u. 11 g fl. *cis-Dibromid* mit Kp.₂₅ 137—138°, D.²⁰ 1,7737, Mol.-Refr. 43,59. — 3,5 g cis-Verb. gaben 1,7 g trans- u. 4,5 g cis-Dibromid. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 263—74. 1919. Landwirt. Akad. Moskau.) BIKERMAN.

A. Uspenski, *Zur Frage über die Waldensche Umkehrung. Über eine Möglichkeit, die Normalität und Anomalität des Substitutionsvorganges zu beurteilen*. Die cycl. Verbb. sollen günstiger für die Erforschung der Waldenschen Umkehrung sein, da es hier leichter ist, eine Entscheidung über die Normalität der Rk. zu treffen. Vf. folgert aus theoret. Betrachtung des Überganges der Hexahydrochlorbenzoesäure in Hexahydrochlorbenzoesäure, daß cis-Formen dabei nur normal, die trans-isomeren nur anormal entstehen können. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 275 bis 288. 1919.) BIKERMAN.

Stanley Francis Birch, George Armand Robert Kon und Woodford Stanley Gowan Plucknett Norris (mit einer einleitenden Bemerkung von J. F. Thorpe),

Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems. Teil I. Der Einfluß des Cyclohexanringes auf den α, β, γ -Wechsel. Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems bietet in bezug auf Tautomerie gegenüber der „aromatischen“ u. „aliphatischen“ Tautomerie einen neuen sogenannten „semiaromatischen“ Typus, da in ihm eine „normale“ oder „semiaromat.“ Form angenommen werden muß, welche in beiden anderen Tautomeriearten fehlt. Die arom. Tautomerie umfaßt Valenzänderungen ohne Wanderungen eines H-Atoms, ist also verknüpft mit der Entw. eines arom. Charakters, während bei aliph. Tautomerie, wie z. B. $\text{CH}_2\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}=\text{C}\cdot\text{OH}$ ein H-Atom von einem Ende des Systems zum anderen geht. Wie insbesondere bei den Glutaconsäuren gezeigt ist (vgl. GOSS, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 327; C. 1923. I. 1309), liegt bei der Dreikohlenstofftautomerie die normale Form (B) zwischen den tautomeren Individuen (A) u. (C). In dieser Arbeit wird gezeigt, daß es auch Dreikohlenstofftautomerie gibt, bei der Form (B) maskiert ist, u. die also dem Ketoenolwechsel entspricht, von welchem letzterem umgekehrt nach Analogie auch eine intermediäre „normale“ Phase (E) anzunehmen ist, wenn sie auch bisher noch nicht experimentell nachgewiesen wurde.



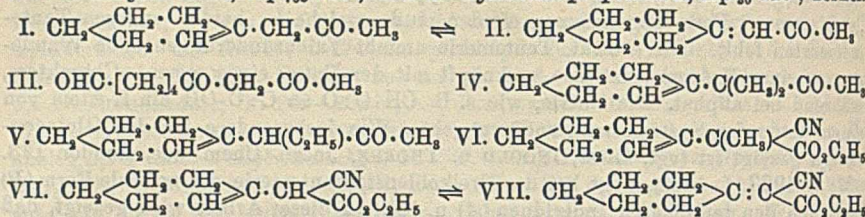
Im Anschluß an die Unterss. von NORRIS u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 121. 1199; C. 1922. I. 93) stellen Vff. jetzt endgültig fest, daß Cyclohexenyl-aceton nach den beiden tautomeren Formen (I. u. II.) (NORRIS u. THORPE nahmen nur Konst. II. an) reagiert u. bei gewöhnlicher Temp. ein Gleichgewichtsgemisch der beiden Körper ist. Der Beweis wurde an erster Stelle dadurch erbracht, daß das Chlorid sowohl der Δ^1 -Cyclohexennessigsäure, als auch der Cyclohexylidenessigsäure mit CH_3ZnJ die Verb. I. (II.) ergaben. Da die Prodd. der Ozonisation von I. (II.) nicht krystallisiert gefaßt werden konnten (das Hauptprod. scheint der Formel III. zu entsprechen), wurde weiterhin ermittelt, daß die Verb. IV. ganz n. Wert der opt. Refraktion hat, also nicht tautomer reagiert, wogegen I. (II.) ein bewegliches H-Atom aufweist (bräunliche Farbe mit FeCl_3 , Äthylierung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in Lsg. von NaOC_2H_5), welches nur der β, γ -Form (I.) zukommen kann, z. B.:



Die Konst. dieses Äthylierungsprod. (V.) wurde durch Darst. aus α - Δ^1 -Cyclohexenyl-n-buttersäure u. CH_3ZnJ bewiesen. Da das aus der β, γ -Form (I.) entstehende Prod. (V.) zu mehr als 30% Ausbeute u. das aus der α, β -Form (II.) gebildete Dihydroresorcinderiv. (vgl. NORRIS u. THORPE, l. c.) zu mehr als 80% entsteht, müssen die beiden Formen in Ggw. von NaOC_2H_5 ineinander übergehen können.

In Ergänzung der Verss. von BEESLEY, INGOLD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 107. 1080; C. 1915. II. 829) wurde festgestellt, daß Cyclohexylidenessigsäure-äthylester ($K_{p_{12}} 110^\circ$, $D_{19.5} 0,98500$, $n_D^{19.5} = 1,47849$, woraus $[R_L]_D = 48,36$) beim Erhitzen mit feuchtem KHSO_4 zu ca. 50% in Δ^1 -Cyclohexennessigester ($K_{p_{13}} 104^\circ$, $D_{19.5} 0,98138$, $n_D^{19.5} = 1,46410$, woraus $[R_L]_D = 47,28$) übergeht. — Die Unterss. von LAPWORTH u. MCRAE (Journ. Chem. Soc. London 121. 2741; C. 1923. I. 1169) über die Konst. des α -Cyanocyclohexylidenessigesters erweitern Vff. dahin, daß Tautomerie nach VII. \rightleftharpoons VIII. vorliegt, wobei das Gleichgewicht stark nach der Seite die α, β -Form (VIII) verschoben ist. Die Existenz der α, β -Form im fl. Ester wird erwiesen außer von LAPWORTH u. MCRAE (l. c.) u. außer der Tatsache, daß VIII. mit Cyanessigester u. alkoh. NH_3 bei 0° in guter Ausbeute Verb. $\text{C}_8\text{H}_{10}>\text{C}<[\text{CH}\cdot(\text{CN})\text{CO}]_2>\text{NH}$ gibt, durch den Vergleich der opt. Eigenschaften (der beträchtlichen Exaltation) von VII. (VIII.) [$K_{p_{10}} 151^\circ$, $D_{19.5} 1,05394$, $n_D^{19.5} = 1,49670$, woraus $[R_L]_D = 53,94$ (berechnet 51,59)], mit denen des Methylderiv. (VI.) [$K_{p_9} 133^\circ$, $D_{23} 1,04776$, $n_D^{20} = 1,47819$, woraus $[R_L]_D = 55,98$ (ber. 56,29)], bei dem nur die

β, γ -Form möglich ist. Zur fernerer Stützung ihrer Hypothese zeigten Vf., daß die α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenpropionester (VI.) großes Bestreben zur Erlangung eines beweglichen H-Atoms hat, indem es bei Einw. von Na in A. (35° , 4 Stdn) quantitativ in Äthylcarbonat, Kp.₇₆₅ 126° , u. α - Δ^1 -Cyclohexenpropionitril, Kp.₈₀ 120° , zerfiel.



Versuche. Cyclohexenylaceton (I.), 20 g Cyclohexylidenacetylchlorid (aus der Säure mit SOCl_2 , Kp.₂₈ 123°) in Bzl. wurden langsam einlaufen gelassen (Schütteln u. Kühlen) in eine Lsg. von CH_3ZnJ (aus 20,8 ccm CH_3J , 10,8 ccm Essigester, 25 ccm Bzl. u. 43 g Zn-Cu-Paar + einigen Jodkrystallen). Vom Kp. $200-220^\circ$ wurden 10,5 g, vom Kp. $180-200^\circ$ u. $220-260^\circ$ zusammen ca. 4 g erhalten. Die unter vermindertem Druck dest. Hauptfraktion zeigte die Konstanten: $D_{20}^{26,4}$ 0,93711, $n_D^{26,4} = 1,47251$, woraus $[\text{R}_L]_D = 41,31$. Die Gesamtmenge an Keton wurde in das Semicarbazon, F. 145° , verwandelt, das erst nach vielfacher Umkrystallisation getrennt werden konnte von einem isomeren Semicarbazon (vielleicht Cyclohexylidenacetonsemicarbazon), $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, aus Bzl. glänzende, an der Luft nicht opak werdende (Unterschied vom Isomeren) Platten, F. 169° . Die von WALLACH (LIEBIGS Ann. 394. 376; C. 1913. I. 1277) gefundene, in Ä. l. Substanz vom F. 137° scheint ein Gemisch der beiden Semicarbazone zu sein. Ebenso ließ sich I. aus Δ^1 -Cyclohexenacetylchlorid (Kp.₃₉ 109°), wenn auch in etwas geringerer Ausbeute darstellen. — Äthylierung von I. erfolgte mit überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in einer Lsg. von Na in Ä., wobei α -Äthyl- Δ^1 -cyclohexenylaceton, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (V.), Kp.₇₆₅ 221° , $D_{20}^{30,4}$ 0,9181, $n_D^{30,4} = 1,46926$, woraus $[\text{R}_L]_D = 50,42$ (ber. 50,34), über das Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, aus A. Platten, F. 185° , isoliert wurde. Ebenso kann (V.) aus α -Äthylcyclohexenacetylchlorid (Kp.₂₈ 120°) mit CH_3ZnJ erhalten werden. — α, α -Dimethyl- Δ^1 -cyclohexenylaceton, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (IV.). Darst. analog (V.), Kp.₇₆₅ 221° , $D_{20}^{19,8}$ 0,93288, $n_D^{19,8} = 1,47565$, woraus $[\text{R}_L]_D = 50,20$ (ber. 50,34). Stark campherähnlicher Geruch, ähnlich (V.) Semicarbazon, aus verd. CH_3OH Nadeln, F. $150-151^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1361—74. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) BEHRLE.

S. S. Nametkin und A. K. Rushenzewa, Über Fenchylen. II. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 450; C. 1923. I. 1501). Bei Einw. von 10% Ammoniak auf Ester der Isofenchylxanthogensäure bilden sich zwei Amide $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCSNH}_2$, ein krystallin. u. ein öltartiges. Das krystallin. hat F. $69-70^\circ$, in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D = -37,77^\circ$, gibt bei der Verseifung Isofenchylalkohol, F. $60-61$, $[\alpha]_D$ in alkohol. Lsg. $-27,04^\circ$. Die Zers. der Amide bei $160-180^\circ$ liefert Fenchylen. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$; die Verb. aus dem krystallin. Amid hat Kp.₇₆₀ $140-141^\circ$, D_{20}^{30} $= 0,8397$, $n_D^{30} = 1,4502$, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. $= -57,28$; die aus dem fl. Amid Kp. $140,5$ bis $141,5^\circ$, D_{20}^{30} $= 0,8398$; $n_D^{30} = 1,4505$, $[\alpha]_D = -50,98$. Bemerkenswert, wie der Eintritt einer Doppelbindung in den Ring den Kp., die D. u. die Mol.-Refr. erniedrigt. Die Unstimmigkeit der Drehungen der beiden Präparate wird auf Beimischung von Cyclofench (wahrscheinlich) zurückgeführt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 152—56. 1919. Moskau, Univ.) BIKERMAN.

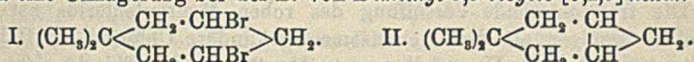
A. Uspenski, Über Phenyl-3-bicyclo-[0,1,3]-hexan und über den ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, im Zusammenhang mit der Isomerisation cyclischer Verbindungen. Da die cycl. KW-stoffe $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ noch wenig untersucht sind, hat Vf. zwei solche Verb. aus Phenyl-5-cyclohexandiol-1,3 (vgl. Journ. Russ.

Phys.-Chem. Ges. 47. 738; C. 1916. I. 1026) hergestellt. Das Zwischenprod.: *Dibrom-1,3-phenyl-5-cyclohexan* $C_{12}H_{14}Br_2$, Kp_{75} 173–175°, zähe Fl. mit Teergeruch, ll. in Ä. u. Aceton, wl. in A., swl. in W., $D_{10}^{20} = 1,5977$, $D_{4}^{20} = 1,5872$, $n_D^{10} = 1,5998$. Seine Rk. mit Zn-Staub in wss. Ä. liefert eine Mischung von einem ungesätt. u. einem gesätt. KW-stoffe. Die Mol.-Refr. der Mischung ist 51,25 (ber. 49,85). Der ungesätt. wurde mit 1% $KMnO_4$ zersetzt (B. von Benzoesäure), das

gesätt. *Phenyl-3-bicyclo-[0,1,3]hexan* (nebenst. Formel), $C_8H_8 \cdot CH \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{matrix} \text{CH}_2$,

hat Kp_{95} 99–100°, Kp_{745} 241,5–242,5°, $D_{10}^{16,5} = 0,9862$, $D_{4}^{20} = 0,9830$, Mol.-Refr. 50,71, das Inkrement 0,86. — Aus einer tiefer sd. Fraktion von Dibromid wurde durch Einw. von Zn-Staub ein ungesätt. KW-stoff $C_{12}H_{14}$ erhalten. Kp_{95} 101–101,6°, Kp_{766} 243,2–244,2°, $D_{4}^{20} = 0,9793$, Mol.-Refr. 51,61, Inkrement 1,76. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 245–57. 1919. Landw. Inst. Moskau.) БИК.

A. Uspenski, *Über Dimethyl-3,3-bicyclo-[0,1,3]hexan im Zusammenhang mit der Isomerisation cyclischer Verbindungen und über die stereoisomeren Dimethyl-1,1-dibrom-3,5-hexamethylene*. Es wurden stereoisomere *Dimethyl-1,1-dibrom-3,5-cyclohexane* (I) isoliert u. eine Umlagerung bei der B. von *Dimethyl-3,3-bicyclo-[0,1,3]hexan* (II) fest-



gestellt. Darst. von (I.): aus dem entsprechenden Glykol + 2 Teile PBr_3 bei 110°–120° (7 Stdn.) u. darauf bei 140°–150° (9 Stdn.), Ausbeute 82%, $n_D^{15,8} = 1,5322$, ll. in Ä. u. Aceton, wl. in A., unl. in W. Bei der Kühlung mit Eis scheiden sich Krystalle mit F. 36,5–37,5° aus. Das fl. Dibromid hat $n_D^{20} = 1,5301$, $D_{4}^{20} = 1,5771$. Bei Behandlung mit Zn-Staub bildet sich KW-stoff C_8H_{14} , Kp_{760} 116°, Mol.-Refr. 36,15, Inkrement 1,43. Mit $KMnO_4$ von ungesätt. Verbb. befreit, sd. (II.) bei 115,2–115,4°, $D_{4}^{20} = 0,8125$, Mol.-Refr. 35,64, Inkrement 0,92. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 257–63. 1919. Moskau.) БИКЕРМАН.

N. I. Kurssanow, *Über die Zusammensetzung von rohem Menthylchlorid*. Im Gegensatz zu BERKENHEIM (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 24. 179) hat Vf. bei Einw. von PCl_5 auf *Menthol*, stets linksdrehendes *Menthylchlorid* erhalten, wobei die Größe der Linksdrehung in weiten Grenzen variierte, jedoch immer bedeutend kleiner war, als die des beständigen Menthylchlorid. Zur Aufklärung der Frage über die Zus. des rohen Menthylchlorid hat Vf. die Methode der fraktionierenden Verseifung angewandt, u. ihre Resultate sind tabellarisch wiedergegeben. Die Unbeständigkeit der Drehung der zers. Chloride deutet darauf hin, daß mehrere Chloride zers. worden sind, u. zwar nicht weniger als drei verschiedene, da bei Vorhandensein von nur zwei Chloriden das Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen sich nur in einer Richtung ändern könnte. Die Annahme, daß das in reinem Zustande gegen Alkali beständige Chlorid in Ggw. unbeständiger Chloride gleichfalls zers. wird u. daher die Resultate beeinflussen kann, wurde durch die Vers. widerlegt. Die Annahme, daß rohes Menthylchlorid außer einem beständigen Chlorid noch zwei stereoisomere unbeständige sekundäre Chloride mit entgegengesetzter Drehung u. ein inakt. tertiäres Chlorid enthält, ist zur Erklärung des experimentellen Materials ausreichend. Anfangs muß sich das am wenigsten beständige tertiäre Chlorid verseifen u. nur in geringer Menge die opt.-akt. sekundären, was ein Herabdrücken der Drehung der ersten Fraktion verursacht. Die zweite u. dritte Fraktion enthält geringere Mengen des tertiären Chlorids u. erhöht das Drehungsvermögen. Die Verminderung der Drehung in der dritten Fraktion des ersten Vers. u. das Auftreten der Linksdrehung in der vierten deuten auf die Ggw. eines dritten unbeständigen Chlorids. ZEITLIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 270) hat gefunden, daß bei Einw. von alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. auf rohes Menthylchlorid nur ein

Teil des Chlorids reagiert, das hierbei unveränderte Chlorid besteht aus Gemisch von alkaliunbeständigem u. beständigem Chlorid. Das an der Rk. teilnehmende Chlorid ist nach WAGNER tertiär mit Halogen an C₁. Die Vers. des Vfs. bestätigen dieses. Erhebliche Mengen von sekundärem *Carvomenthylchlorid* mit Halogen an C₂ sind im rohen Menthylchlorid nicht enthalten, da bei der WURTZschen Rk nur ein Gemisch stereoisomerer *Dimenthyle*, aber kein *Carvodimenthyl* erhalten sind.

Die monosubstituierten Menthane C₁₀H₁₉X mit Substituent bei C₃ enthalten drei a. Kohlenstoffe. Jedes a. C-Atom kann einer vollständigen Inversion unterworfen werden, wenn es in allen Molekülen enantiomorphe Struktur annimmt, oder einer unvollständigen (es wird racemisiert), wenn ein Teil der Substanz die alte Konfiguration behält. Bei vollständiger Inversion wird die Zahl der Stereoisomere nicht vergrößert. Bei Racemisierung eines C-Atoms müssen zwei stereoisomere Halogenderiv. entstehen, bei Racemisierung zweier C-Atome — können vier Stereoisomere entstehen — zwei beständige in trans-Stellung des Halogens u. zwei unbeständige mit cis-Stellung. Es können weiter keine opt. Antipode entstehen. Bei Racemisierung aller a. C-Atome können alle acht Stereoisomere entstehen. Es brauchen hierbei nicht alle theoret. möglichen Stereoisomere zu entstehen. Die fraktionierende Verseifung des rohen Menthylchlorids hat gezeigt, daß es nicht weniger als drei stereoisomere sekundäre Chloride mit Halogen an C₃ enthält, u. daß bei der Umwandlung von Menthol in das Chlorid nicht weniger als zwei C-Atome racemisiert werden. Das Vorhandensein eines vierten Stereoisomers braucht nicht durch fraktionierende Verseifung nachweisbar zu sein.

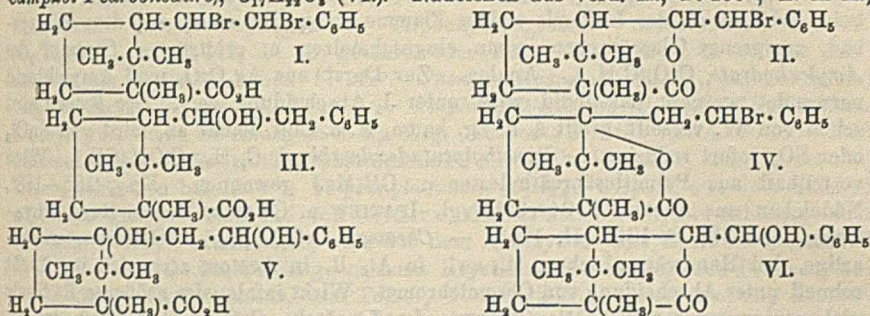
Wahrscheinlich sind Mechanismus der stereoisomeren Umwandlungen bei der Darst. von Menthylchlorid aus Menthol Verbb. mit Doppelbindung von Wichtigkeit. Das beständige Menthylchlorid, nach räumlicher Konfiguration dem Menthol entsprechend, ist das Reaktionsprod. Die Annahme, daß gleichzeitig *Menthen* Δ₃ entsteht, erklärt das Vorhandensein aller Raum- u. Strukturisomere, deren Ggw. im rohen Menthylchlorid bewiesen oder angenommen wird. Die B. sekundärer Chloride aus Menthen Δ₃ ist experimentell bewiesen.

Experimentelles. Vf. hat aus Menthol durch Einw. von PCl₅ in Petrolätherlsg. Menthylchlorid dargestellt. Kp. 90—95 (k = 16 mm). α_D = -10,68° (bei 20 cm). 113,90 g *Menthylchlorid* wurden mit 40 g KOH u. 250 ccm A. 2 Std. erhitzt. Mit Wasserdampf wurde dest. 103,54 unzers. Chlorid, Kp. 93—94° α_D = -17,62° u. 10,36 g zers. Chlorid α_D = +53,69° 67,81 g dieses unzers. Chlorid Kp. 93 bis 94° wurden mit 57 g KOH u. 200 ccm A. 8 Stdn. erhitzt, das Menthylchlorid u. Menthen mit Wasserdampf abdest. u. durch Fraktionierung getrennt. Das unzers. Chlorid hatte Kp. 90° (k = 14 mm), α_D = -66,50°. Durch Cl-Best. wurden 23,22 g zers. Chlorid bestimmt, mit α_D = 76,26°. — 31,93 g dieses nach zweiter Verseifung unzers. Chlorid wurden mit 30 g KOH u. 80 ccm A. 25 Stdn. erhitzt. Das hierbei unzers. Chlorid hatte Kp. 96° u. α_D = -96,84°. 6,66 g zers. Chlorid α_D = +48,62°. Das nach dieser Operation zurückgebliebene Chlorid konnte nicht weiter verseift werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 867—79. 1916. Moskau.)

OEHREN.

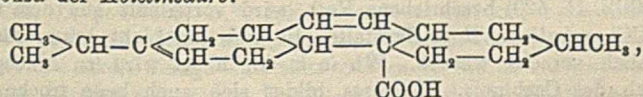
H. Rupe und A. Sulger, *Über gebromte Lactone aus Benzylidencampholsäure*. Beim Behandeln von *Benzylidencampholsäuredibromid* (I) mit alkoh. Kali erhält man das δ-Lacton II, das bei der Red. mit Na-Amalgam über *Phenylloxyhomocampholsäure* (III) in *Benzylidencampholsäure* zurückverwandelt wird. Setzt man *Benzylidencampholsäure* längere Zeit Br-Dampf aus, so spaltet das anfänglich entstandene Dibromid spontan HBr ab unter Übergang in das γ-Lacton IV., das durch alkoh. Kali in die Säure V. (?) verwandelt wird. Auch dieses Lacton gibt mit Na-Amalgam *Benzylidencampholsäure*, indem in der entsprechenden Oxysäure zunächst Br durch H ersetzt, dann H₂O abgespalten u. schließlich die Doppelbindung ver-

schoben wird. — δ -Lacton der α -Brom- α -phenyl- β -oxycamphol-1-carbonsäure, $C_{17}H_{21}O_2Br$ (II). Nadeln aus verd. A. oder Eg., F. 141°; ll. in organ. Lösungsm., in verd. NaOH oder Soda erst in der Wärme l. In Sodalg. gegen $KMnO_4$ beständig. Bei $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen mit MgO u. W. entsteht das *Mg-Salz* der α -Brom- α -phenyl- β -oxycamphol-1-carbonsäure, $MgC_{17}H_{21}O_2Br$. Bei längerem Kochen (16 Stdn.) entsteht das δ -Lacton der α, β -Dioxybenzylcampholsäure (α -Oxy- α -phenyl- β -oxycamphol-1-carbonsäure), $C_{17}H_{22}O_3$ (VI). Nadelchen aus verd. A., F. 156°; ll. in A.,



\bar{A} ., Eg., Bzn., l. in Soda, beständig gegen $KMnO_4$. — γ -Lacton der α -Brom- α -phenyl-3-oxycamphol-1-carbonsäure (IV). Nadeln aus Bzn. + Bzl., F. 206°; wl. in A., \bar{A} ., Bzn., ll. in Bzl., wl. in w. Soda. Kochen mit MgO + W. liefert eine Br-freie Säure vom F. 135°. Beim Kochen mit methylalkoh. Kali in A. entsteht α -Phenyl- α -oxy-3-oxycampholsäure-1 (?), $C_{17}H_{24}O_4$ (V). Krystalle aus verd. A., F. 188°, ll. in A., \bar{A} ., Bzl., Bzn., wl. in W., ll. in Alkalien u. Soda; beständig gegen $KMnO_4$. (Helv. chim. Acta 6. 435—42. Basel, Anst. f. organ. Chem.) RICHTER.

A. Madinaveitia, Über Abietinsäure. Vf. schließt aus Analysenresultaten auf die Formel $C_{19}H_{23}O_2$. Das Kohlenstoffskelett muß das des Retens sein, wie durch die katalyt. Red. des Abietens, des Entcarboxylierungsprod. der Abietinsäure, zu Reten bewiesen ist. Die Aktivierungsmethode von WILSTÄTTER erlaubt mit Sicherheit zwei Äthylenbindungen im Mol. der Säure zu hydrieren. Die Perhydrosäure behält das Carboxyl weiter an einem tertiären C-Atom, daraus schließt Vf. auf folgende Konst. der *Abietinsäure*:



bei der die Stellung der Doppelbindung fast vollkommen willkürlich angenommen ist, sowie die Carboxylgruppe an das nebenstehende tertiäre C-Atom gebunden sein könnte. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 183—89. 1922. Madrid.) SCHMELKES.

Walter Herzog, Zu Kirchhofs neueren Untersuchungen über die Konstitution der Kautschukarten. Der Einwand KIRCHHOFs (Österr. Chem.-Ztg. 26. 3; C. 1923. I. 1122) auf die Ablehnung Vfs. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 157; C. 1923. I. 921) der von KIRCHHOF aufgestellten Formel für den *Parakautschuk* ist hinfällig. Mit der Arbeit von PUMMERER (vgl. Vf. l. c.) ist die Frage völlig zugunsten der Formel (C_6H_8) entschieden. (Österr. Chem.-Ztg. 26. 16. Wien.) RÜHLE.

Heinrich Wienhaus und Wilhelm Treibs, Ester der Chromsäure. II. *Ester der Chromsäure mit Alkoholen der aliphatischen und aromatischen Reihe.* (I. vgl. WIENHAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 322; C. 1914. I. 883; vgl. auch TREIBS, Dissertation Göttingen 1917.) Nicht nur tertiäre Alkohole der Terpen- u. Sesquiterpengruppe (I. Mitt.), sondern auch der aliphat., aromat. u. aliphat.-aromat. Reihe bilden *Chromsäureester*, wenn man sie in indifferenten Lösungsm. mit festem CrO_3 behandelt oder die entsprechenden Haloide mit Ag_2CrO_4 umsetzt. — Auch die Ester

des Methyl-, Äthyl- u. Isopropylalkohols scheinen bei genügend tiefer Temp. faßbar zu sein, da die intensiv gelben Lsgg. in PAe. oder CCl_4 leidlich haltbar sind. Beständiger sind die Chromate des Cetyl- u. Melissylalkohols. — *Chromat des Trimethylcarbinols*, $\text{CrO}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. 1. Aus dem Carbinol u. CrO_3 in PAe. bei starker Verdünnung, andernfalls Oxydation bis zur Feuererscheinung. 2. Aus Trimethylchlormethan u. Ag_2CrO_4 in PAe. oder Ä., welches letzterer gegen den Ester auffallend indifferent ist. Dicke, rote Fl., sehr zersetzlich, besonders im Sonnenlicht, verpufft beim Erhitzen an der Luft mit weißer Flamme, versprüht schon auf dem Wasserbad, zersprengt Glasröhrchen, wenn eingeschmolzen u. erhitzt. — *Chromat des Amylenhydrats*, $\text{CrO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. Analog. Zur Darst. aus Ag_2CrO_4 muß Amylchlorid verwendet werden, das Jodid wird unter J_2 -Abscheidung zers. Der Ester wird schon von W. verseift, greift Ä. u. Eg. kaum, A. u. Chlf. leicht an, wird von SnCl_4 oder SO_2 sofort reduziert. — *Dimethylpentadecylcarbinol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Wird vorteilhaft aus Palmitinsäureäthylester u. CH_3MgJ gewonnen. Kp._{15} 185–188°. Nadelchen aus Aceton, F. 34–35° (vgl. IPATIEW u. GRAWE, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33; C. 1901. II. 1201). — *Chromat*, $\text{CrO}_4(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$. Gelbrote, wachsartige, bei Handwärme schm., M., swl. in A., ll. in Aceton, zers. sich am Licht schnell unter Abscheidung von Chromichromat. Wirkt infolge des größeren Radikals viel weniger oxydativ. — Die *Chromate des Linalools*, $\text{CrO}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2$, *Dihydro- u. Tetrahydro-linalools* (letztere durch Hydrierung des Linalools mit Pd gewonnen) sind ziemlich unbeständige rote Fll. — Von O-reicheren Verbb. mit tertiärem OH sowie von Traubenzucker konnten einheitliche Chromate nicht erhalten werden.

Die Unbeständigkeit, welche die Phenylgruppe den Chromaten im allgemeinen erteilt (vgl. 1. Mitt.), wird durch die Ggw. eines größeren aliphat. Radikals beseitigt. — Beim Methyläthylphenylcarbinol (aus Methyläthylketon u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$; Kp._{14} 103–105°) verhindert zu starke Zersetzlichkeit die Abscheidung des Chromats. — *Chromat des Methyläthylphenylcarbinols*, $\text{CrO}_4(\text{C}_{14}\text{H}_{28})_2$. Rotes Öl, ziemlich beständig. — *Diphenylpentadecylcarbinol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Aus Palmitinsäureestern. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. Kp._{12} 295°. Nadelchen aus A., F. 49° (vgl. RYAN u. DILLON, Proc. of the Royal Irish Acad. 29. [B] 235; C. 1913. II. 2049). — *Chromat*, $\text{CrO}_4(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$. Rote, zähe Fl., swl. in A., außer im Sonnenlicht sehr beständig. — *Chromat des Triphenylcarbinols*, $\text{CrO}_4(\text{C}_{19}\text{H}_{35})_2$. Diese schon von GOMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2402; C. 1902. II. 520) beschriebene Verb. wird vorteilhaft aus dem Carbinol in Bzl. oder CCl_4 erhalten. Rote Krystalle, die sich am Licht braun färben u. von W. allmählich verseift werden. Wl. in k. A., h. A. wird zu Aldehyd oxydiert unter Rückb. des Carbinols. Letzteres bildet sich auch beim trocknen Erhitzen. Durch HCl in A. entsteht $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Cl}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1648–53. Göttingen.)

LINDENBAUM.

S. Danilow, *Zur Frage des Mechanismus der Umlagerung von α -Glykolen unter Einwirkung von wasserabspaltenden Substanzen. Dehydratation von sekundär-tertiären α -Glykolen, Derivaten des Hydrobenzoin. I. Umlagerung von Phenylhydrobenzoin*. GARDEUR (Bull. Soc. Chim. Belgique [3] 34. 94; C. 97. II. 662) isolierte bei Dehydratation von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zwei Stoffe mit F. 136° bezw. 100–102°. Die Struktur des ersten wird durch Darst. des Oxims u. seinen Übergang in die ursprüngliche Verb. festgestellt: es ist *Triphenyläthanon*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches aber sich leicht in Enol verwandelt. Der zweite ist *Triphenylacetaldehyd*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{COH}$, weil es leicht Oxim, Semicarbazon u. Phenylhydrizon liefert, sich zu Triphenyläthanol reduziert u. zu Triphenylessigsäure oxydiert. Auch bei der Durchnahme der Literatur ergibt sich, daß die Umlagerungen von α -Gykolen weder durch Oxyde noch durch Vinylalkohole hindurchgehen.

Experimentelles: *Phenylhydrobenzoin*, aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ u. Methyl ester der Mandelsäure (Kp._{28} 150°, Kp._{19} 139°, F. 57°), aus Bzl., F. 167°. Mit HBr, PCl_5 ,

konz. H_2SO_4 , P_2O_5 oder 40%ig. H_2SO_4 entwässert, gab es die obengenannten Prodd., wobei die Menge des leichtschm. in der Reihe von HBr zur 40%ig. H_2SO_4 von 0% auf 25% der Mischung stieg. *Triphenylacetaldehyd*, aus A. oder A. + Chlf., F. 105,5°. Reduziert nicht die ammoniakal. Lsg. von Ag_2O , reagiert nicht mit fuchsinschwefliger Säure. Durch Chromoxyd in Eg.-Lsg. wird er in *Triphenyl-essigsäure*, F. 264—265° übergeführt. Mit 2 Teilen KOH u. 8 Teilen A. bis 120° erhitzt, liefert er *Triphenylmethan*, F. 93°. *Oxim*, $C_{20}H_{17}ON$, aus A., F. 190°, identifiziert mittels Oxydation zu Triphenyl-essigsäure. *Semicarbazon* aus A., $(C_{21}H_{19}ON_3) \cdot 2C_2H_5OH$, F. in geschlossener Röhre 221—226°, in offener 223°, alkoholfreie Krystalle haben F. 223°. *Phenylhydraxon*, $C_{22}H_{22}N_2$, gelbliche, fast farblose Krystalle, aus Eg., F. 142°. — *Triphenyläthylamin*, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2NH_2$, aus Phenylhydraxon u. Na-Amalgam in Eg.-Lsg. (Ausbeute 3—5%), aus A. F. 130—131°. Salzaures Salz F. 246° (243°); Chloroplatinat, strohgelbe Blättchen, werden bei 160° weich, schäumen bei 184°. — *Triphenyläthanol*, $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2OH$, aus dem Aldehyd u. einem großen Überschuß von tertiärem Magnesiumchlorbutyl in äth. Lsg. oder aus dem Aldehyd u. Al in A., oder aus dem Aldehyd u. C_2H_5MgBr im Überschuß F. 110,5°. Aus A. durchsichtige prismat. Krystalle, aus Ä. längliche Prismen, aus Lg. Nadeln. *Phenylurethan*, aus Toluol, F. 205—206°. *Acetat*, aus A., F. 136°. Mit wss. HJ u. rotem P auf 130° erhitzt, liefert es *1,1,2-Triphenyläthan*, F. 54°, welches also durch eine Umlagerung entsteht. — Beim Zusammenschmelzen von Aldehyd u. PCl_5 bildet sich — auch infolge einer Umlagerung — *Triphenylchloräthylen*, $(C_6H_5)_3C : CCl \cdot C_6H_5$, aus A. + Ä. F. 116—117°. — Der Aldehyd geht teilweise in Triphenyläthanon über unter Einw. von PCl_5 (in der Kälte) oder 45% H_2SO_4 (beim Kochen). — *Triphenyläthanonoxim* wurde nach KOHLER (Amer. Chem. Journ. 36. 192; C. 1906. II. 1058) dargestellt, aus A. F. 182°, wss. H_2SO_4 bildet das Keton zurück. Verss., die entsprechenden Semicarbazon u. Phenylhydraxon herzustellen, mißglückten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 97—128. 1919. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

S. Danilow, *Allyldesoxybenzoin*. Zu 6 g Na in 100 ccm absol. A. wurden 50 g Desoxybenzoin zugesetzt u. darauf 50 g Jodallyl (Erwärmung). Ausbeute: 45 g *Allyldesoxybenzoin*, $C_{17}N_{16}O$, farbloses Öl, Kp_{9-10} 178—179°. In offenem Gefäße gab große Krystalle, F. 35,5° aus A. In geschlossenem Gefäße blieb beliebige Zeit fl. D_4^{20} 1,0742, D_{20}^{20} 1,0609, D_4^{20} 1,0590. $n_D^{20} = 1,57989$, $n_D = 1,57382$, $n_F = 1,60184$, $n_G = 1,61402$. Mit $KMnO_4$ gibt es β -Phenylbenzoylpropionsäure, F. 163°. Unter Einw. von alkoh. Lauge entstehen Stilben u. alle drei Phenylbutene. *Semicarbazone des Allyldesoxybenzoin*: F. 177—178° bzw. 117,5°. *Oxim*, F. 125—127° aus A., beim Schmelzen färbt es sich rotlila; besteht aus zwei Isomeren mit F. 127° u. 140—141°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 128—32. 1919. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

S. Danilow, *Zweimal substituierte Desoxybenzoine* (vorläufige Mitt.) *Äthylphenyl-desoxybenzoin*, $(C_6H_5)_2(C_2H_5)C \cdot CO \cdot C_6H_5$. Darst.: I. 20 g Triphenyläthanon (vgl. vorst. Ref.) wurden in einem geschlossenen Rohre mit 4 g NaOH u. 12 g C_2H_5Br bis 165° während 5 Stdn. erhitzt. Ausbeute 15%. II. 10 g Triphenyläthanon, 5 bis 10 g Na u. 150 g Ä. wurden 15 Stdn. bis zum Kochen erwärmt. Die nach der Abkühlung abgeschiedene Na-Verb. (große, gelbliche Krystalle, Zers. an der Luft) wurde mit überschüssigem C_2H_5J in einem geschlossenen Rohre auf 160—170° erhitzt; nach 6 Stdn. wurden 2,5 g Äthylphenyl-desoxybenzoin erhalten. Es ist ll. in Chlf., sl. in A. Aus A., F. 120°. Oxim u. Semicarbazon konnten nicht dargestellt werden. Bei der Red. durch Na entstand *1-Äthyl-1,1,2-triphenyläthanol-2*, F. 70—71°. (Journ.-Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 133—38. 1919. Petrograd, Univ.)

G. Scheuing, *Über die Benzilsäure-Umlagerung*. I. Vf. sucht die bisher noch unerklärte Umwandlung von Benzil in Benzilsäure dem Verständnis näher zu

bringen. Es ist ihm gelungen, Additionsprod. des Benzils mit KOH u. Alkoholaten darzustellen. — *Benzil-Kaliumhydroxyd*, $C_{14}H_{10}O_2 + KOH$. Wird Benzil bei 10–12° mit überschüssigem trockenem KOH u. Pyridin (oder Bzl.) verrieben, so bildet sich ein dünner Brei, der schnell dick u. fest wird. Mit mehr Lösungsm. läßt sich kaum noch $\frac{1}{6}$ des Benzils herauslösen. Fügt man aber nach wenigen Min. Eiswasser zu, so wird fast das gesamte Benzil zurückgewonnen, in der wss. Lsg. befinden sich nur ca. 5% Benzilsäure. Bei Zimmertemp. im Exsiccator geht das Prod. langsam, im Wasserbad fast momentan in benzilsaures K über. — Zur Ermittlung der quantitativen Zus. des Prod. wurde Benzil in Ä. bei –20° mit 1 Mol. KOH in wenig absol. A. versetzt. Das erst ausgefallene KOH geht beim Schütteln wieder in Lsg., gleich darauf scheidet sich das schwach gelbliche krystall. Additionsprod. (ca. 70% der berechneten Menge) aus, wird abgesaugt u. mit Ä. gewaschen. Sowohl das Prod. (in Ä. suspendiert) wie die Mutterlauge werden unter Kühlung mit CO_2 behandelt, das ausgeschiedene $KHCO_3$ in W. aufgenommen u. titriert, aus der äth. Schicht das Benzil zurückgewonnen. Verhältnis Benzil: $KHCO_3$ in beiden Fällen fast genau 1:1. Das Prod. geht bei Zimmertemp. unter Ä. in ca. 6 Stdn., auf dem Wasserbad unter Bzl. in 2–3 Min. bis zu über 90% in benzilsaures K über. Es ist demnach als Zwischenprod. der Benzilsäureumwandlung anzusehen. — Dagegen ist der blauviolette Farbstoff, der bei der Darst. der Benzilsäure mit äthylalkoh. KOH auftritt, kein Zwischenprod., denn bei der Umwandlung des isolierten Additionsprod. wird er nicht beobachtet. — *Benzil-Kaliummethyolat*, $C_{14}H_{10}O_2 + CH_3OK + CH_3OH$. Eine äth. Lsg. von Benzil wird mit 1 Mol. CH_3OK in wenig absol. $CH_3OH +$ absol. Ä. vermischt. Weitere Unters. wie oben. Krystalle, die das Krystall- CH_3OH im hochevakuierten Exsiccator abgeben. Umwandlung in Benzilsäure — der zu erwartende Benzilsäuremethylester entsteht nicht — sehr langsam, in zwei Tagen bei Zimmertemp. unter Ä. ca. 15%. Unter sd. Bzl. (15 Min.), wobei sich letzteres infolge B. von Benzil-K tiefviolett färbt, werden nur ca. 6% Benzilsäure erhalten, das Benzil wird durch das CH_3OK teilweise zu Benzol reduziert. — *Benzil-Natriumäthylat*, $C_{14}H_{10}O_2 + C_2H_5ONa$. Darst. analog in Xylol. Schwach gelb, krystallin., ohne Krystallalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 252–59. Freiburg i. Br.)

LINDENBAUM.

Christopher Kelk Ingold und Henry Alfred Piggott, *Die Beweglichkeit symmetrischer dreiatomiger Systeme*. Teil II. *Die Verhältnisse bei durch die o-Phenylengruppe begrenzten Systemen. Derivate des Indens*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2381; C. 1923. I. 518.) Den zwei Beweisen — Symmetrieprobe A u. Spaltungsprobe B — für die Beweglichkeit von Gruppierungen in der Art der 4 in Teil I. (l. c.) angeführten fügen Vf. eine dritte Beweismöglichkeit — die Substitutionsprobe C — zu. Das in A (vgl. Teil I.) angeführte eine Substitutionsprod. verhält sich so, als ob es eine Mischung der 2 Formen wäre, indem es 2 isomere Körper wie $C_8H_4(CH_3) \cdot NR \cdot N : N \cdot C_6H_5$ u. $C_6H_5 \cdot NR \cdot N : N \cdot C_8H_4(CH_3)$ gibt, wenn das bewegliche H-Atom durch eine Alkyl- oder Acylgruppe ersetzt ist. — Vf. wenden sich jetzt den Gruppierungen I.–IV. zu, die sich von den in Teil I. gegebenen durch den Ersatz von 2 Phenylgruppen durch eine o-Phenylengruppe unterscheiden. — Für das *Aziminobenzol* (I.) trifft nach den Verss. von ZINCKE u. HELMERT (LIEBIGS Ann. 291. 313 [1896]) die Probe A zu. Auf Probe B kann nicht geprüft werden, während der Substitutionsprobe C durch den Befund von ZINCKE u. LAWSON (LIEBIGS Ann. 240. 119 [1887]) Genüge geleistet wird, wonach 2 isomere Acetyllderiv. (die ZINCKE u. LAWSON zwar als physikal. isomer ansehen, die aber struktureisomer sind) bei der Hydrolyse dasselbe Aziminotoluol zurückbilden. — Dieselben beiden Evidenztypen (A u. C) unterstützen einander zum Beweise der Beweglichkeit des Triadensystems im *Benzimidazol* (II.).

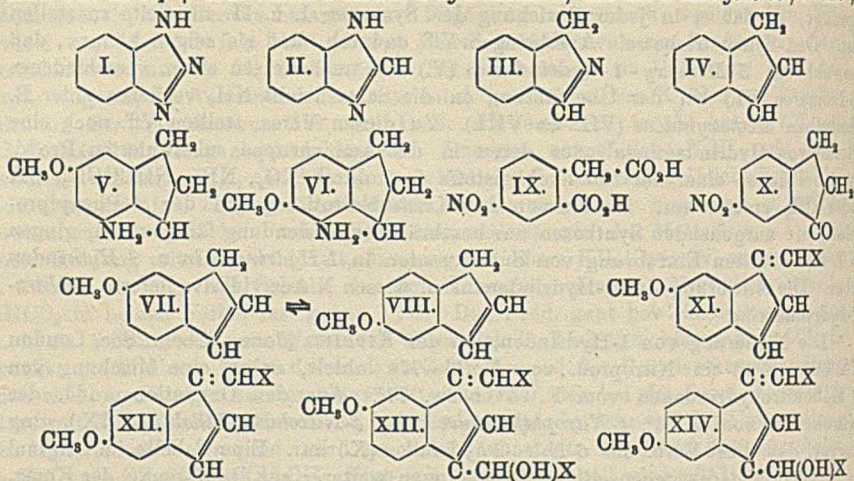
Isindol (III.) muß zur Unters. erst dargestellt werden, weshalb Vf. die Verhältnisse beim Inden (IV.) genau studieren. Hierbei ergibt sich merkwürdigerweise im Gegensatz zum Diphenylpropen (vgl. Teil I.), daß der Indenring ein bewegliches System ist, da er den Proben A u. B u. äußerst wahrscheinlich auch C genügt, so daß er in jeder Beziehung den Systemen I. u. II. zur Seite zu stellen ist. Den Symmetriebeweis A erbringen Vf. dadurch, daß sie zeigen können, daß sowohl das *5-Methoxy-1-hydrindamin* (V.) als auch dessen chem. verschiedenes δ -Isomeres (VI.) bei der Überführung in die Salze leicht NH_3 verlieren unter B. desselben *Methoxyindens* (VII. \rightleftharpoons VIII.). Zu diesen Verss. stellten Vf. noch eine Reihe von Hydrindaminen oder deren in der Aminogruppe substituierten Prodd. her, bei denen einer der Indenkohlenstoffe 4–7 durch NO_2 , NH_2 , NHCOC_2H_5 , OH oder CH_3 ersetzt war. Da die von den Kernsubstitutionsprodd. der β -Phenylpropionsäure ausgehenden Synthesen nur beschränkter Anwendung fähig waren, gingen Vf. zur direkten Einföhrung von Substituenten in *1-Hydrindamin* u. *1-Hydrindon* über. Die Nitrierung des *1-Hydrindamins* u. dessen *N-Acetylderiv.* lieferte *6-Nitro-1-hydrindamine*.

Die Nitrierung von *1-Hydrindon*, bei der KIPPING (Journ. Chem. Soc. London 65. 495 [1894]) ein Nitroprod. vom F. $76-77^\circ$ erhielt, ergab eine Mischung von 2 Mononitrohydrindonen vom F. 74° bzw. 77° . Aus den Oxydationsprodd. des Nitroketons vom F. 74° , *4-Nitrophthalsäure* bzw. *4-Nitrohomophthalsäure* (IX), ging hervor, daß diese Verb. das *6-Nitro-1-hydrindon* (X.) war. Eine Tabelle im Original veranschaulicht die gegenseitigen Beziehungen weiterer zur Bestätigung der Konst. von X. hergestellter Derivv. Durch Überführung von X. in das entsprechende Aminoketon, dessen *N-Acetylprod.* u. dessen Oxim (welches bei der Red. *6-Acetylamino-1-hydrindamin* lieferte) gelang es, auch die Konst. des bei der Nitrierung von *1-Hydrindamin* entstehenden *6-Nitro-1-hydrindamins* festzulegen (Tabelle im Original). — Das Nitrohydrindon vom F. 77° erwies sich als bemerkenswert stabile Molekularverb. von *6- u. 4-Nitrohydrindon*. Die beiden Ketone konnten aus ihr nicht einzeln herausgeholt werden, sie lieferte ein Oxim u. Semicarbazon, erst die entsprechenden Aminoverbb. bzw. die *2,2-Dibromderivv.* ließen sich trennen. — Das Chlorid der *m-Methoxy- β -phenylpropionsäure* ergab bei der inneren Kondensation mittels AlCl_3 sehr gute Ausbeute an *5-Methoxy-1-hydrindon* (neben *5- u. 7-Oxy-1-hydrindon*), dessen Oxim bei der Red. leicht in (V.) übergeht. Die Darst. von VI. erfolgte aus X. durch Diazotierung u. Überführung in *6-Oxy-1-hydrindon*, welches am O methyliert, weiterhin in das Methoxyketoxim verwandelt u. schließlich reduziert wurde.

Die Erbringung des Spaltungsbeweises B gelang durch Oxydation der Verb. VII. (VIII.), wobei *5-Methoxyhomophthal-* u. *4-Methoxyphthalsäure* isoliert werden konnten, während die Ggw. von *4-Methoxyhomophthalsäure* sehr plausibel gemacht wird. — Der Substitutionsbeweis C sollte durch Kondensation von VII. \rightleftharpoons VIII. mit Benzaldehyd geführt werden, es konnte aber nur ein Reaktionsprod. isoliert werden. Bessere Ergebnisse lieferte die Kondensation mit Piperonal, wobei die beiden Verb. XI. u. XII. rein erhalten wurden, während von den Nebenprodd. XIII. u. XIV. nur eines rein zu gewinnen war.

Versuche. *1-Hydrindon*. In 90% Ausbeute aus β -Phenylpropionylchlorid u. AlCl_3 mit einer Modifikation des Verf. von INGOLD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 115. 149; C. 1919. III. 429). — Nitrierung von *1-Hydrindamin* erfolgt am besten durch Zers. von *1-Hydrindaminnitrat* (aus W. Nadeln, F. $135-138^\circ$, Zers.) mit konz. H_2SO_4 bei -5 bis 0° . Über das Sulfat entsteht *6-Nitro-1-hydrindamin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, aus verd. A. schwach gelblichgrüne Plättchen eines unstablen Hydrats F. 40° , das beim Stehen opak wird, F. $50-55^\circ$. Nach dem Trocknen farblose Prismen, F. $60-61^\circ$. Ausbeute 85%. — *N-Acetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Nadeln aus

A. oder verd. Eg., F. 180°. — 1-Acetylaminoindan (Acetylhydrindamin), $C_{11}H_{13}ON$, Darst. wie beim Nitroprod., aus verd. A. oder verd. Eg. F. 120°. Nitrierung mit rauchender HNO_3 führt in 82% Ausbeute zu obigem N-Acetylderiv. vom F. 180°. Red. mit $SnCl_2 + HCl$ liefert 6-Amino-1-hydrindamin, das als Diacetylderiv., F. 225°,



charakterisiert wurde. — Sorgfältige Nitrierung von 1-Hydrindon mit $KNO_3 + H_2SO_4$ liefert die beiden Nitroketone vom F. 74° u. 77°, die mit viel sd. PAe. trennt wurden. 6-Nitro-1-hydrindon, $C_9H_7O_3N$, aus PAe., A. oder Essigester in Blättchen, hie u. da auch aus PAe. in seidenartigen Nadeln. Beide Formen haben F. 74°. Wl. in PAe., ll. in A., CH_3OH , Essigester, all. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in W., in dem Zers. zu teeriger M. eintritt. Gibt mit Behandeln mit Säuren bald eine unl. Substanz wohl vom Anhydrobishydrindontypus. In HCl mehr l. als in W., gibt keine Färbung mit wss.-alkoh. $FeCl_3$. — Oxim, $C_9H_9O_3N_2$, aus Essigester Prismen, F. 193—195°. — Semicarbazon, $C_{10}H_{10}O_3N_4$, swl., Zers. ohne F. bei ca. 240°. — 2,2-Dibrom-6-nitro-1-hydrindon, $C_9H_5O_3NBr_2$. Mit Br_2 in Chlf., Prismen aus A. oder Essigester, F. 112°, ll. in k. Chlf., wl. in Ä., Lg. oder k. A. Gibt mit $KMnO_4$ 4-Nitrophthalsäure. — 2-Oximino-6-nitro-1-hydrindon, $C_9H_9O_3N_2$, aus 6-Nitro-1-hydrindon mit absol. alkoh. i-Amylnitrit + HCl. L. in Eg., swl. in k. A., wl. in sd. A. Aus A. Platten, aus Eg. Prismen, F. bei ca. 240° unter Zers., abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. — 6-Nitro-1,2-diketohydrindon, $C_9H_7O_4N$, aus der vorigen Verb. mit 40%ig. CH_2O -Lsg. im HCl-Strom (2 Min., 20°). Bläß orangebraune winzige Nadeln, verkohlt bei ca. 150° unter Gasentw. L. in Alkali-hydroxyd u. -carbonat, Oxydation mit CrO_3 ergibt (IX.).

6-Amino-1-hydrindon, C_9H_9ON . Darst. 1. aus dem rohen Nitrierungsprod. von 1-Hydrindon mit alkoh. $SnCl_2 + HCl$; 2. aus reinem 6-Nitroderiv., Ausbeute 70%; 3. aus 2,2-Dibrom-6-nitro-1-hydrindon mit $SnCl_2 + HCl$ in A., 80% Ausbeute; 4. aus 6-Nitro-1-hydrindoxim mit $Sn + HCl$. Tiefgelbe Nadeln aus W., Blättchen aus A., F. 171°, ll. in h. W. oder A., wl. in k. W. oder Ä. Fluoresziert grün in verd. Lsg. in Ä. oder A. Acetylderiv., $C_{11}H_{13}O_2N$, farblose Blättchen aus W., F. 178°. Semicarbazon, $C_{10}H_{11}ON_4$, unl., Zers. beim Erhitzen ohne F. — 6-Acetylamino-1-hydrindoxim, $C_{11}H_{13}O_2N_2$, aus dem entsprechenden Keton, 96% Ausbeute, wl. in W., A., Essigester, Aceton. Aus h. Eg., worin ll., farblose Prismen, F. 225 bis 228° (Zers.). Daraus mit Na-Amalgam in verd. Eg. 6-Acetylamino-1-hydrindamin, $C_{11}H_{14}ON_2$, 2 H_2O , Plättchen aus W., F. 65°, wasserfrei aus Aceton gelbe Prismen, F. 160°. Hydrochlorid, Prismen aus W. — Acetylderiv., $C_{11}H_{13}O_2N_2$ (vgl.

oben), Nadeln aus verd. Eg., F. 225°. — *6-Acetylamino-1-hydrindyltrimethylammoniumjodid*, $C_{14}H_{19}ON_2J$, aus CH_3OH Prismen, F. 201°. Mit Ag_2O entsteht das quaternäre Hydroxyd, das beim Erhitzen etwas Acetylaminoindin, F. 135°, gibt. *6-Oxy-1-hydrindon*, $C_9H_8O_2$, Darst. durch Diazotieren u. Verkothen des 6-Amino-deriv., Rosetten gelber Nadeln aus W., F. 151—153°, färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Aus 100 g Hydrindon über das rote Nitrierungsprod. können leicht 22 g der Verb. erhalten werden. — *6-Methoxy-1-hydrindon*, $C_{10}H_{10}O_2$, Darst. mittels Dimethylsulfats, hellgelbe Plättchen aus 95%ig. A., F. 109°. — *6-Methoxy-1-hydrindoxim*, $C_{10}H_{11}O_2N$, schwach gelbe Nadeln aus A., F. 133°. Bildet mit dem Ausgangsketon eine sehr stabile *Molekularverb.*, $C_{20}H_{21}O_4N$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 90°. — Das Oxim geht mit 3,5%ig. Na-Amalgam u. wss. Eg. über in *6-Methoxy-1-hydrindamin* (VI.), dessen Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}ONCl$, aus CH_3OH in farblosen Prismen kommt, F. 250° (Zers.). *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{15}ON$, Nadeln aus W., F. 130°. — *Molekularverb. aus 4- u. 6-Nitrohydrindon*, $C_9H_7O_3N$ (vgl. oben), aus PAe., A. oder Essigester farblose Prismen F. 77°. Leichter l. besonders in PAe. als 6-Nitrohydrindon. Ist ziemlich stabil gegen Säuren, krystallograph. homogen, bei fraktionierter Krystallisation bleibt der F. scharf 77°. Wird aus seinem Oxim, $C_9H_7O_3N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 181° u. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{10}O_3N_4$, Prismen aus Eg., Zers. beim Erhitzen, ganz rein wieder zurückgebildet. Beide Deriv. waren ebenfalls nicht durch fraktionierte Krystallisation spaltbar. *p-Nitrophenylhydrazon*, Nadeln aus A., Zers. über 200°. — *2,2-Dibrom-4-nitro-1-hydrindon*, $C_9H_7O_2NBr_2$. Durch Bromieren des Ketons F. 77° in k. Chlf. Aus A. oder Essigester F. 140°. Viel weniger l. als das 6. Isomere, das aus den Mutterlaugen erhalten werden kann. — *4-Amino-1-hydrindon*, C_9H_9ON . Darst. 1. aus dem rohen Nitrierungsprod. von 1-Hydrindon; 2. durch Red. der Molekularverb. F. 77°; 3. durch Red. des 2,2-Dibrom-4-nitro-1-hydrindons, 4. durch Red. des Oxims des Ketons vom F. 77°. Gelbliche Plättchen aus W., F. 125°. L. in W., Ä., A. oder Bzl. *Acetylderiv.*, Nadeln aus A., F. 143—145°. Leichter l. in W. oder A. als das Isomere vom F. 178°.

Homophthalsäure. Kann in guter Ausbeute (17 g) dargestellt werden durch Zugabe von 18 g 1-Hydrindon zu einer sd. Lsg. von 300 g CrO_3 in 250 ccm konz. H_2SO_4 + 3000 g W. — *4-Nitrohomophthalsäure* (X). Darst. 1. quantitativ durch Nitrieren der vorigen Verb. mit HNO_3 , D. 1,5; 2. durch Oxydation von 6-Nitrohydrindon mit Chromsäure; 3. durch Oxydation der Molekularverb. F. 77°; 4. durch Oxydation von 6-Nitro-1,2-diketohydrinden mit Chromsäure. L. in h. W., wl. in k. W., woraus Nadeln, F. 220° (Zers.). *Dimethylester*, $C_{11}H_{11}O_4N$, Darst. über das Chlorid mit CH_3OH , Täfelchen aus Ä., F. 92,5°. — *4-Nitrophthalsäure*, F. 164°, Darst. durch Oxydation 1. von 6-Nitro-1-hydrindon mit CrO_3 oder mit alkal. Permanganat, 2. von der Molekularverb. F. 77° mit CrO_3 oder alkal. Permanganat, 3. von 2,2-Dibrom-6-nitro-1-hydrindon u. 4. von (X.) mit alkal. Permanganat. — *3-Nitrophthalsäure*, aus 2,2-Dibrom-4-nitro-1-hydrindon mit alkal. Permanganat.

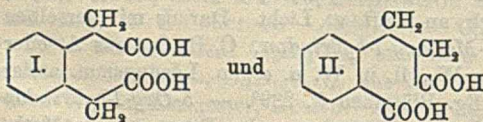
m-Oxyzimtsäure, aus m-Nitrozimtsäure (F. 196°) durch Red. mit $SnCl_2$ + HCl , Diazotieren u. Verkothen, Prismen aus W., F. 191°. Daraus mit Dimethylsulfat *m-Methoxyzimtsäure*, aus W. F. 113—114° (TIEMANN u. LUDWIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2951 [1882] geben 111°). — *m-Methoxy-β-phenylpropionsäure*, Plättchen F. 45° (TIEMANN u. LUDWIG geben 51°). — *m-Methoxy-β-propionylchlorid*, $C_{16}H_{11}O_2Cl$, mit $SOCl_2$, Kp. 165°. Dunkelt rasch an Luft u. Licht. Daraus mit derselben Menge $AlCl_3$ in PAe. (Kp. 70—80°) *5-Methoxy-1-hydrindon*, $C_{10}H_{10}O_2$, aus A. oder CH_3OH Prismen, F. 110°, Nadeln aus W., ll. in W. u. organ. Lösungsm. außer Ä. u. PAe. *Semicarbazon*, aus verd. Eg. Blättchen F. 239°. — *5-Oxy-1-hydrindon* befand sich mit dem 7-Isomeren in der wss. Mutterlauge der Darst. obigen Methoxyketons. Aus CH_3OH Prismen F. 182°, gibt schwach rote Farbe mit $FeCl_3$. — *7-Oxy-1-hydrindon*, aus CH_3OH Prismen, F. 111°, intensiv violett mit $FeCl_3$. —

5-Methoxy-1-hydrindoxim, $C_{10}H_{11}O_2N$, Nadeln aus CH_3OH , F. 151° . — 5-Methoxy-1-hydrindamin (V.), das Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}ONCl$, kommt aus $CH_3OH +$ Essigester in Prismen vom F. 230° . Acetylderiv. $C_{12}H_{13}O_2N$, aus A. Prismen, F. 135° . — *p*-Nitro- β -phenylpropionylchlorid, $C_9H_9O_2NCl$, aus der Säure mit $SOCl_2$, Kp. 204° , erstarrte im Aufnahmegefäß. — *p*-Nitro- β -phenylpropionaldehyd, $C_9H_9O_2N$, aus der Säure in $SOCl_2$ mittels $AlCl_3$, Nadeln aus A., F. 105° , 15% Ausbeute. Oxim, Nadeln aus A., F. $130-131^\circ$. Beim Behandeln mit einer Lsg. von CrO_3, H_2SO_4 , Eg. u. W. ging der Aldehyd über in *p*-Nitrophenylessig- u. *p*-Nitrobenzoesäure.

5(oder 6)-Methoxyinden, $C_{10}H_{10}O$ (VII. \rightleftharpoons VIII.). Durch Erhitzen u. Dest. der Hydrochloride von V. oder VI. Kp. 236° , farblos, wird bald gelb auch in verschlossener Flasche im Dunkeln. Pikrat, $C_{16}H_{13}O_8N_3$, tiefrote Nadeln aus A., F. 64° . Dibromadditionsprod., $C_{10}H_{10}OBr_2$, mit 2 Atomen Br_2 in Chlf., Blättchen aus A., F. $100-101^\circ$. — Gibt bei 4-tägigem Behandeln mit Chromsäurelsg. 5-Methoxyhomophthalsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, aus verd. Eg. Nadeln, F. $218-227^\circ$ unter Entw. von W. je nach Art des Erhitzens, mit 4-Methoxyphthalsäure, aus W. 163° , neben noch einer II. Säure. — Die Konst. der 5-Methoxyhomophthalsäure erhellt daraus, daß sie das Hauptprod. der Oxydation von 5-Methoxy-1-hydrindon mit sd. CrO_3 -Lsg. ist. — 5(oder 6)-Methoxy-1-benzyliden-3- α -oxybenzylinden, $C_{17}H_{14}O$ (vgl. XIII. oder XIV.), aus 5(6)-Methoxyinden u. Benzaldehyd + $NaOC_2H_5$, quittengelbe Nadeln aus A., F. 128° . Ein Isomeres vom F. $111-116^\circ$ wurde nur unrein erhalten. — 5(oder 6)-Methoxy-1-piperonylideninden, $C_{18}H_{14}O_2$ (XI. oder XII.). Aus VII. (VIII.) mit Piperonal + $NaOC_2H_5$. Es wurde ein quittengelbes Isomeres, seidene Nadeln aus Bzl., F. 148° , u. ein orangegelbes Isomeres, aus Bzl. + A. Prismen, F. 142° , isoliert. Mischschmelzpunkt der Isomeren $128-131^\circ$. — 5(oder 6)-Methoxy-1-piperonyliden-3- α -oxypiperonylinden, $C_{28}H_{20}O_6$, entsteht als Nebenprod. der vorigen Kondensation, lange kanariengelbe Nadeln aus Bzl., F. $162-163^\circ$. Das weniger I. Isomere schien nur in geringer Menge vorhanden zu sein. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1469–1509. South Kensington.)

BEHLE.

Walter Hüchel, Die Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins und seiner Derivate. Vf. hat durch Unterss. am Dekahydro- β -naphthol (Dekalol) die Existenz eines cis- u. trans-Dekahydronaphthalins sehr wahrscheinlich gemacht. Das Dekalol von LÉROUX (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 458; C. 1911. I. 318) vom F. 75° , für das IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1288; C. 1907. II. 1721) den F. $99-100^\circ$ angibt, wurde von MASCARELLI u. RECUSANI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 223; C. 1911. II. 1807) in 2 Komponenten von F. 75 u. 103° zerlegt u. diese Tatsache von ihnen als cis-trans-Isomeriefall der Hydroxyle angesehen. Diese Annahme ist irrig, da Vf. durch Oxydation der beiden letzteren Dekalole verschiedene Oxydationsprod. erhielt. Aus der Verb. vom F. 105° , der für das reine Dekalol von MASCARELLI vom F. 103° gefunden wurde, wurde durch Einw. von Chromsäure ein Dekalon, D.²⁰ 1,005 erhalten, das ebenso aus cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure durch Dest. mit Acetanhydrid unter Ringschluß entsteht; aus der Verb. vom F. 75° entstand ein Dekalon, D.²⁰ 0,975. Beide Dekalone gehen durch Red. wieder in die entsprechenden Dekalole vom F. 105 u. 75° über. Bei der weiteren Oxydation der beiden Ketone lag die Möglichkeit der B. zweier Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ vor, der Hexahydrophenylendiessigsäure (I.) u. der Hexahydrohydrozimt-o-carbonsäure (II.), u. zwar konnte aus einem Keton die cis-, aus dem anderen die trans-Form einer dieser beiden oder beider Säuren entstehen. Von



I. sind die beiden Formen noch unbekannt, dagegen kennt man die cis- u. trans-Form von II. (Vgl. WINDAUS u. HÜCKEL, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1920.)

181; C. 1921. III. 163. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 91; C. 1923. I. 657.) Dekalol vom F. 105° ergab durch Einw. von $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in der Kälte ein Gemisch zweier Säuren vom F. 101 u. 159—161°, Dekalol vom F. 75° Säuren vom F. 143 u. 167°. Die Säuren vom 101 u. 143° waren identisch mit der cis- u. trans-Form von II., die beiden anderen Säuren müssen die cis- u. trans-Form von I. sein. Die Säure vom F. 167° hat LÉROUX bereits so gedeutet, aber nicht einwandfrei erwiesen. Damit steht die cis-trans-Isomerie für die Ketone fest u. auch die Existenz eines cis- u. trans-Dekahydronaphthalins, die durch Red. nach CLEMMENSEN aus ersteren erhalten werden. Die widersprechenden Angaben der Literatur über den Kp., Brechungsindex u. D. des Dekahydronaphthalins sind dadurch verständlich, daß Gemische der cis- u. trans-Form vorlagen. Ein fast reines Präparat der cis-Form hat AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2990; C. 1913. II. 1977), der trans-Form hat LÉROUX (l. c.) untersucht. Das spektrochem. Verh. der beiden Formen bestätigt die von AUWERS u. SKITA (LIEBIGS Ann. 420. 91—92; C. 1920. I. 631) für cis-trans-Isomerie gefundene Gesetzmäßigkeit.

Experimentelles. *cis-β-Dekalol*, F. 105° durch Hydrierung von *ac-β-Tetralol* mit Pt-Mohr in Eg. oder mit Ni bei 150—170° u. 40—80 Atm. im Schüttelautoklaven, aus P.Ae. Nadelchen. — *cis-β-Dekalon*, Kp.₇₆₅ 247°, D.₄²¹ 1,0039, $n_D^{21} = 1,49180$, $M_D = 43,95$. *Semicarbazon*, F. 182—183°, l. in A. Oxim, sehr zähfl. Öl. Red. des Ketons mittels Na in alkoh. Lsg. oder besser in Eg. mit Pt-Mohr führt zum *cis-β-Dekalol*. — *cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure* aus Phenylnessigpropionsäure durch Hydrierung in Eg.-Lsg. mit Pt-Mohr (60 Stdn., 18°), F. 109—110°, swl. in W., l. in Bzl., ll. in A., Ä., Eg. u. Aceton. Die Hydrierung des K-Salzes oder der Säure in wss. Suspension geht langsamer, führt aber gleich zu einem reineren Prod. Ag-, Pb- u. Cu-Salz, swl. in W., l. in Essigsäure. *Diäthylester*, Kp.₇₆₀ 315—320°, Kp.₂₀ 183°. *Dianilid*, durch Kochen der Säure mit Anilin, aus $CH_3OH + A.$ F. 200°, nach einem Monat war F. 163°. — *trans-β-Dekalol*, F. 75°, neben *cis-β-Dekalon* aus *ac-Tetrahydro-β-naphthol* durch Hydrierung mit Ni bei 150—170° im Schüttelautoklaven, oder aus techn. Dekalon in alkoh. Lsg. durch Red. mit Na; Fl, Kristallisation nur teilweise gelungen, aus P.Ae. Prismen. — *trans-β-Dekalon*, völlig identisch mit dem von LÉROUX beschriebenen. *Semicarbazon*, F. 192—193°. *Oxim*, F. 75°. Hydrierung des Ketons in Eg. mit Pt-Mohr führt zu einem Gemisch, aus dem sich *trans-β-Dekalol* isolieren ließ. — *trans-Dekalin*, Kp.₇₆₅ 185°, D.₄²⁰ 0,872, $n_D^{20} = 1,47009$, $M_D = 44,16$, $EM_D = +0,18$. — *cis-Dekalin*, Kp. 193°, D.₄²⁰ 0,898, $n_D^{20} = 1,48279$, $M_D = 43,88$, $EM_D = -0,10$. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923. 43—56. Göttingen, Univ.) Bock.

Frank Albert Royle und Jack Arnold Schedler, *Oxynaphthoesäuren*. Teil I. Von den 7 theoret. möglichen Monoxyderivv. der α -Naphthoesäure ist bei 4 Säuren die Konst. bestimmt: 2-Oxy-, F. 158°, 4-Oxy-, F. 183—184°, 5-Oxy-, F. 219° u. 8-Oxy-, F. 169°. BATTERSHALL (LIEBIGS Ann. 168. 144) stellte aus sulfurierter α -Naphthoesäure eine Naphtholsäure von F. 234—237° her u. STUMPF (LIEBIGS Ann. 188. 1) aus den β - u. γ -Monosulfosäuren 2 weitere Naphtholsäuren von F. 243 bis 247° u. von F. 186—187°. Die erstere lieferte beim Dest. mit Kalkmilch α -Naphthol, die beiden letzteren β -Naphthol. Da nur 3 α -Oxy- α -naphthoesäuren möglich sind, — wie oben erwähnt die 4-, 5- u. 8-Oxysäure —, so halten Vff. die Battershallsche Säure vom F. 234—237° für unrein, bezw. für eine Säure anderer Konst. Die β -Oxy- α -naphthoesäuren von STUMPF mußten mit zwei Säuren von der 2-, 3-, 6- u. 7-Oxy- α -naphthoesäure ident. sein. Die 2-Oxysäure kam wegen der Lage ihres F. nicht in Betracht, die 3-, 6- u. 7-Oxysäuren wurden von Vff. dargestellt, indem sie von den entsprechenden α -Naphthylaminsulfosäuren ausgingen, über die Diazoniumsalze zu den Cyansulfosäuren u. schließlich zu den Carboxylsulfosäuren gelangten, welche letztere durch Kalischmelze, in die Oxycarbonsäuren

übergeführt wurden. 6-Oxy hatte F. 208—209°, 7-Oxy- F. 253—254° u. 3-Oxy- α -naphthoesäure F. 242—243°. Gleichzeitig wiederholten Vff. die Vers. von BATTERSHALL u. STUMPF, u. es wurde festgestellt, daß die von letzteren beschriebenen β - u. γ -Oxy- α -naphthoesäuren unreine 7- u. 6-Oxy- α -naphthoesäuren gewesen waren. Die α -Säure war mit der 5-Oxy- α -naphthoesäure ident., sie schmilzt bei 235—236° u. nicht bei 219°, wie FRIEDLÄNDER, HEILPERN u. SPIELFOGEL (Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 836; C. 99. I. 288) angaben.

Experimentelles. α -Naphthylamin-3-sulfosäure, aus dem Na-Salz der α -Naphthylamin-3,8-disulfosäure durch Kochen mit 75%ig. H_2SO_4 in 7-facher Menge (KALLE & CO., D. R. P. 64979). — Diazotierung der α -Naphthylamin-3,6- u. 7-sulfosäuren. Die Säuren wurden in äquivalenter Menge $NaHCO_3$ -Lsg. aufgel. u. zu den verd. Lsgg. unter Kühlung (0°) konz. HCl u. $NaNO_2$ zugefügt. Die Temp. darf nicht über 5° steigen, was besonders bei der 1,6- u. 1,7-Säure zu beachten ist. Die Diazoniumchloride der beiden letzten Säuren sind braune, semikrystall. Stoffe, das 1,3-Chlorid ist krystallin. u. von kanariengelber Farbe. — 1-Cyanonaphthalin-3,6- u. 7-sulfosäuren durch Zusetzen der Diazoniumverb. zu h. Cuprocyanidlg. u. Erwärmen eine Stde. lang. — 3-, 6- u. 7-Sulfo- α -naphthoesäuren durch Kochen der K-Salze der Cyansulfosäuren mit äquivalenter Menge 10%ig. KOH -Lsg. bis zum Aufhören der NH_3 -Entw. — Salz der 6-Sulfo- α -naphthoesäure, $C_{11}H_7O_6SK, 2H_2O$, aus W. oder verd. A. mkr. Nadeln. K-Salz der 7-Sulfo- α -naphthoesäure, $C_{11}H_7O_6SK, 2H_2O$, aus W. oder verd. Essigsäure dünne Nadeln. Na-Salz der 3-Sulfo- α -naphthoesäure, $C_{11}H_7O_6SNa, H_2O$, aus W. oder verd. Essigsäure feine Nadeln. — 6-Oxy- α -naphthoesäure, $C_{11}H_8O_6$, aus W. seidenartige Nadeln, unl. in k. W., l. in A., Ä., Aceton oder w. Eg., viel weniger l. in Bzl. oder Chlf. Die wss. Lsg. nimmt mit $FeCl_3$ eine dunkelbraune Farbe an. Verd. alkoh. Lsg. des Na-Salzes zeigt grüne Fluorescenz. Acetylderiv., $C_{11}H_7O_3(OC \cdot CH_3)$, aus verd. Essigsäure oder Toluol Nadeln, F. 209—210°. Anilid, $C_{17}H_{15}O_2N$, aus Essigsäure kurze Nadeln, F. 193 bis 194°, unl. in gewöhnlichen Lösungsm. — 7-Oxy- α -naphthoesäure, $C_{11}H_8O_6$, aus W. feine Nadeln. Ähnelt in seinem Verh. der 6-Oxysäure. Acetylderiv., $C_{11}H_7O_3(CO \cdot CH_3)$, aus verd. A. lange Nadeln, F. 221—222°. Anilid, $C_{17}H_{15}O_2N$, aus Essigsäure schmale Nadeln, F. 209—210°. — 3-Oxy- α -naphthoesäure, $C_{11}H_8O_6$, aus W. kurze Nadeln; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rotbraun, die Fluorescenz des Na-Salzes in verd. alkoh. Lsg. ist purpurfarben. Acetylderiv., $C_{11}H_7O_3(CO \cdot CH_3)$, aus verd. A. lange Nadeln, F. 169—170°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1641—47. Manchester, Univ.)

BOCK.

Anakul Chandra Sircar und Gopal Chandra Sircar, Farbstoffe aus Phenanthrenchinon. Teil III. Phenanthreniminazole. (II. vgl. DUTT, Journ. Chem. Soc. London 121. 1951; C. 1923. I. 540.) Die von YAPP u. STREATFIELD (Journ. Chem. Soc. London 41. 146; C. 82. 391) aus Phenanthrenchinon u. Oxybenzaldehyden in Ggw. von NH_3 erhaltenen Oxyphenylphenanthreniminazole sind farblos, trotzdem die beiden Stickstoffatome im heterocycl. Ring im allgemeinen chromophore Eigenschaften haben. Vff. hofften, durch Einführung von auxochromen Gruppen in den Phenanthren- oder Bzl.-Kern zu brauchbaren Farbstoffen zu kommen. Anstatt Oxyaldehyde kondensierten Vff. Nitro- u. Bromoxyaldehyde mit dem Chinon, bzw. substituierten Chinon u. erhielten folgende Deriv. des 2-Phenylphenanthreniminazols: 7,8(?)-dibrom-3'-nitro-, $C_{22}H_{11}O_2N_3Br_2$, aus Aceton gelbe, prismat. Nadeln, die bis 285° nicht schmelzen, wl. in Essigsäure oder A., unl. in W., Chlf. u. Bzl., ll. in Pyridin, Anilin u. Nitrobl. — 3'-Nitro-, $C_{21}H_{11}O_2N_3$, aus Pyridin gelbe Nadeln, F. 240° (Zers.). — 5,10-Dibrom-3'-nitro-, $C_{22}H_{11}O_2N_3Br_2$, aus Pyridin gelbe Nadeln, die bis 290° nicht schmelzen, unl. in Aceton, A., Chlf. oder W., l. in Anilin oder Nitrobl. Färbt Wolle gelbbraun. 5-Brom-3'-nitro-, $C_{21}H_{11}O_2N_3Br$, aus Pyridin gelbe Nadeln, F. 280° (Zers. ab 270° Sintern), unl. in organ. Lösungsm. —

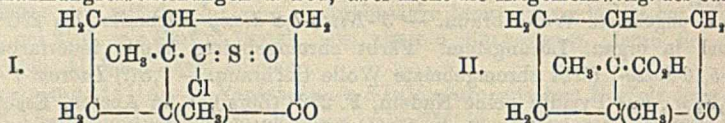
3'-Nitro-5,10-diamino-, $C_{21}H_{15}O_2N_6$, aus Pyridin Pulver, das bis 285° nicht schmilzt, unl. in organ. Lösungsm. Färbt chromgebeizte Wolle braun. — 3'-Nitro-7,8-diamino-, krystallin. Pulver, das bis 290° nicht schmilzt. — 3'-Nitro-5-amino-, $C_{21}H_{14}O_2N_4$, aus Pyridin braunes Krystallpulver vom F. über 285° . Färbt chromgebeizte u. ungebeizte Wolle braun. — 3'-Nitro-7,8-dioxy-, schmilzt bis 290° nicht u. ist unl. in organ. Lösungsm. Färbt chromgebeizte Wolle lederfarben. — 3'-Nitro-5,10-dioxy-, färbt chromgebeizte Wolle tiefbraun. — 7,8(?)-Dibrom-4'-nitro-, $C_{21}H_{11}O_2N_2Br_2$, aus Pyridin gelbe Nadeln, F. 252° (Zers), l. in Aceton, Essigsäure, A., unl. in Chlf., Bzl. u. W., ll. in Nitroblz., Anilin oder Pyridin. Färbt Wolle gelb. — 5'-Brom-2'-oxy-, $C_{21}H_{11}ON_2Br$, aus Aceton weiße Nadeln, F. 267° , wl. in A. oder Essigsäure, unl. in Chlf., Bzl. oder W. — 5',7,8(?)-Tribrom-2'-oxy-, $C_{21}H_{11}ON_2Br_3$, aus Pyridin weiße Nadeln, die bis 285° nicht schmelzen. — 3',5',7,8(?)-Tetrabrom-4'-oxy-, $C_{21}H_9ON_2Br_4$, aus Pyridin weiße Nadeln, F. 275° (Zers, Sintern ab 267°). — Die Kondensation wurde in den meisten Fällen so ausgeführt, daß das Chinon u. der Aldehyd in möglichst wenig Amylalkohol gel. wurden u. in die gut gerührte sd. Lsg. ein trockener Strom von NH_3 eingeleitet wurde. Das Rk.-Prod. krystallisierte beim Erkalten aus. Nur beim 3'-Nitro-7,8-diamino-, 3'-Nitro-5-amino-, 3'-Nitro-7,8-dioxy-, 3'-Nitro-5,10-dioxy-2-phenylphenanthreniminazol wurde die Mischung von Chinon u. Aldehyd mit starkem NH_3 bei $140-180^\circ$ 3-4 Stdn. lang unter Druck erhitzt. — Nach den erhaltenen Ergebnissen ist die Einführung von auxochromen Gruppen in den Bzl.-Kern von keiner Vertiefung der Farbe begleitet. Die Iminazole aus Phenanthrenchinon sind farblos oder schwach gelb, die aus Oxy- u. Aminophenanthrenchinon besitzen färbende Eigenschaften.

Vff. stellten fest, daß die gebromten Iminazole nach der Ullmannschen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2174; C. 1901. II. 478) Brom gegen die Anilingruppe in Ggw. von Cu-Pyridin austauschen, u. erhielten aus den entsprechenden gebromten 2-Phenylphenanthreniminazolen: 3'-Nitro-7,8-dianilino-, $C_{33}H_{23}O_2N_6$, unl. außer in Pyridin oder Anilin, schmilzt bis 285° nicht, färbt chromgebeizte Wolle braungrün, ungebeizte graugrün. — 3'-Nitro-5,10-dianilino-, $C_{33}H_{23}O_2N_6$, dunkelgrün, schmilzt nicht unter 290° , färbt Wolle blattgrün, chromgebeizte olivengrün. — 3'-Nitro-5-anilino-, $C_{27}H_{18}O_2N_4$, blaugrünes Pulver, färbt Wolle aschefarben. — 4'-Nitro-7,8-dianilino-, $C_{33}H_{23}O_2N_6$, färbt Wolle lederbraun, chromgebeizte gelbbraun. — 5'-Anilino-2-oxy-, $C_{27}H_{16}ON_2$, aus Pyridin blauviolette Nadeln, färbt Wolle kastanienfarben. — 5',7,8-Trianiilino-2-oxy-, $C_{39}H_{29}ON_5$, färbt Wolle schokoladenfarben, chromgebeizte kastanienfarben. — 3',5',7,8-Tetraaniilino-4-oxy-, färbt Wolle blauschwarz, chromgebeizte blaugrün. — Die Stellung der Anilingruppe bedingt die Farbe der Stoffe; im Bzl.-Kern erzeugt sie violette Nuancen, im Phenanthrenkern bewirkt sie eine Vertiefung der Farbe. In beiden Kernen eingeführt, werden blauschwarze Verbb. gebildet. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1559-65. Dacca, Bengal, Univ.)

BOCK.

E. Wedekind und R. Stüsser, Über π -Chlorsulfoxydcampher und Isoketopinsäure (Nor- π -campher-7-carbonsäure). (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 633; C. 1923. I. 1322.) α, β -Camphersulfochlorid (KIPPING u. POPE, Journ. Chem. Soc. London 63. 552) geht, in der früher beschriebenen Weise mit Pyridin umgesetzt, in π -Chlorsulfoxydcampher, $C_{10}H_{15}O_2ClS$ (I.) über. F. 190° unter Braunfärbung; opt. inakt. Abweichend vom 10-Chlorsulfoxydcampher liefert er mit überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure ein normales π -Chlorsulfoxydcampherphenylhydrazon, $C_{14}H_{19}ON_2ClS$. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. $167-168^\circ$. Gibt in konz. H_2SO_4 mit 1 Tropfen $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. tiefe Violettfärbung. — Bei der Oxydation von π -Chlorsulfoxydcampher mit $KMnO_4$ in Ggw. von Soda entsteht Isoketopinsäure (Nor- π -campher-7-carbonsäure), $C_{10}H_{14}O_2$ (II.), F. 245° ; opt. inakt. — Phenylhydrazon, $C_{14}H_{19}O_2N_2$, F. 200° (Zers.). Gibt mit $K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 weinrote bis tiefviolette

Färbung. — Bei der Einw. von HNO_3 , D. 1,34, auf Chlorsulfoxydcampher entsteht neben Isoketopinsäure eine nicht rein erhaltene Nitroverb. — Die pharmakolog. Unters. von 1-Chlorsulfoxydcampher am Frosch durch Hildebrandt ergab curareartige Lähmungserscheinungen u. Tod, aber nicht die Allgemeinwrkg. des Camphers.



— *d*-Camphersulfochlorid u. Ketopinsäure sind ungiftig, Dinitrochlorcampher erzeugte Krämpfe der hinteren Extremitäten u. tödliche Vergiftung, jedoch ohne das Vergiftungsbild des Camphers. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 auf Fluoren entsteht quantitativ 2-Fluorensulfosäure (F. des Chlorids 157–158°). — 9-Fluorensulfosäure läßt sich als Na-Salz in schlechter Ausbeute durch Kochen von 9-Chlorfluoren mit konz. NaHSO_5 -Lsg. erhalten. Bei der Einw. von PCl_5 auf das Na-Salz entsteht unter SO_2 -Entw. 9-Chlorfluoren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1557–61. Hann.-Münden, Forstl. Hochschule.)

RICHTER.

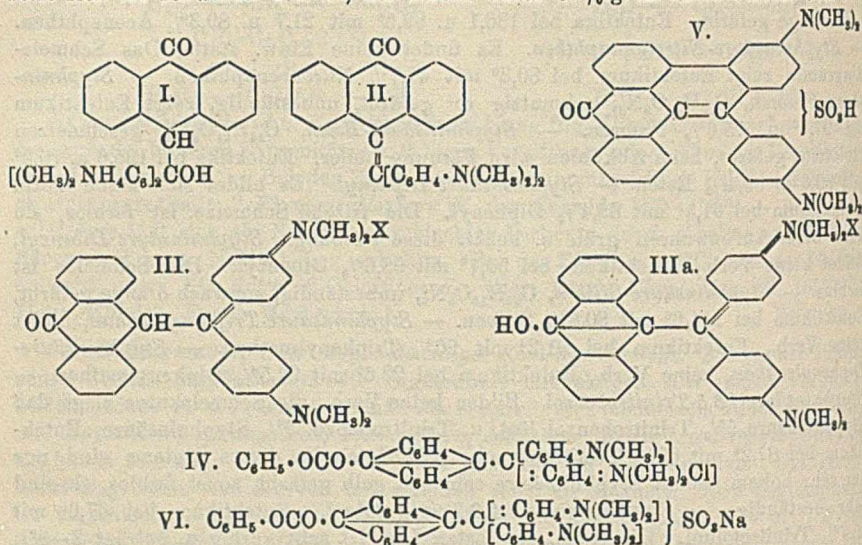
N. N. Jefremow, Über Styphnate einiger Kohlenwasserstoffe. Analog der Pikrinsäure besitzt Styphninsäure die Eigenschaft mit einigen KW-stoffen Verb. zu bilden, jedoch in schwächerem Maße als erstere. Am leichtesten bildet sie Verb. mit Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Anthracen, Reten u. α -Benzyl-naphthalin; sie haben alle hohe FF., teilweise höher als die der Komponenten. Die Temp.-konz.-diagramme sind Kurven mit ziemlich scharfen Maximis. Ihre Beständigkeit ist verschieden. Eine zweite Gruppe bilden: α -Chlornaphthalin, α - u. β -Bromnaphthalin, Fluoren u. Stilben, deren Styphnate nur unter Zers. schmelzen. Die Diagramme sind durch Übergangspunkte gekennzeichnet. Zur dritten Gruppe gehören KW-stoffe, die keine Styphnate bilden, wie α -Nitronaphthalin, Nitroacenaphthen, Diphenyl, Dibenzyl, 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,4,6-Trinitro-m-Xylol. Die Schmelzdiagramme sind gekennzeichnet durch einen eutekt. Punkt. Hier zeigt sich der ungünstige Einfluß der NO_2 -Gruppe für die B. von Styphnaten: Naphthalin u. Acenaphthen bilden Styphnate, ihre Nitroderiv. nicht. Halogene sind für diese Rk. ohne Einfluß. Alle unters. Styphnate haben Zus.: 1 Mol. Styphninsäure + 1 Mol. KW-stoff.

Experimentelles: Zur Darst. der Styphninsäure empfiehlt Vf. im Gegensatz zu MERZ u. ZETTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 681. 2037; C. 79. 375. 805) die Nitrierungstemp. auf 1–2° zu halten u. nach Gießen auf W. das Gemisch zur Entfernung der Stickoxyde 8–10 Stdn. auf dem Wasserbade zu erhitzen. — Naphthalinstyphnat, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3$. Eutektika liegen bei 148,8 u. 79,2° mit 13,6 u. 95,7% Naphthalin, beide goldgelb gefärbt, kristallisieren gut. — Styphninsäure- α -Chlornaphthalin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl}$, bildet sich schwerer, als voriges Deriv., schmilzt unter Zers. Der Übergangspunkt auf Schmelzdiagramm ist bei 109,8° u. deutet auf Zus. mit 53,6% α -Chlornaphthalin. Hellgelb gefärbt. — Styphninsäure- α -Bromnaphthalin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_3\text{Br}$. Übergangspunkt bei 101,2° deutet auf 57,3% α -Bromnaphthalin. Das Eutektikum liegt sehr nahe dem F. des α -Bromnaphthalins u. konnte daher nicht bestimmt werden. Verb. ist hellgelb gefärbt u. sehr beständig. — Styphninsäure- β -Bromnaphthalin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_3\text{Br}$, sehr unbeständig, Übergangspunkt bei 131,7° deutet auf 50% β -Bromnaphthalin. Eutektikum bei 56,9° enthält 97,8% β -Bromnaphthalin. Gelb gefärbt. — Styphninsäure- α -Nitronaphthalin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$. Die B. ist sehr träge. Eutektikum bei 45,2° mit 84,3% α -Nitronaphthalin. — Styphninsäure- α -Benzyl-naphthalin, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_3$. F. 134,3° ohne Zers. Hat distektischen Punkt mit sehr flachem Maximum. Bei Konz. von 55% α -Benzyl-naphthalin ist im Diagramm Eutektikum Benzyl-naphthalinstyphnat-Benzyl-naphthalin zu erkennen.

— *Styphninsäure-Phenanthren*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$. Scharfes Distektikum bei $137,7^\circ$, Eutektika bei $125,6$ u. $85,7^\circ$ mit $29,3$ u. $81,7\%$ Phenanthren. — *Styphninsäure-Anthracen*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, rubinrote beständige Krystalle, Eutektika bei $151,4$ u. $170,1^\circ$ mit $15,5$ u. $54,6\%$ Anthracen. — *Styphninsäure-Acenaphthen*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, F. $156,0^\circ$, lebhaft gelborange gefärbt. Eutektika bei $136,1$ u. $89,5^\circ$ mit $21,7$ u. $89,3\%$ Acenaphthen. — *Styphninsäure-Nitroacenaphthen*. Es findet keine Einw. statt. Das Schmelzdiagramm zeigt Eutektikum bei $80,3^\circ$ mit $47,7\%$ Nitroacenaphthen. — *Styphninsäure-Fluoren*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, schmutzig rot gefärbt, unbeständig, zeigt Eutektikum bei $97,1^\circ$ u. $75,6\%$ Fluoren. — *Styphninsäure-Reten*, $C_{24}H_{21}O_2N_2$, geschmolzen violettrot gefärbt, beim Abkühlen wird Färbung heller. Eutektika bei $125,6$ u. $76,2^\circ$ mit $33,6$ u. $83,4\%$ Reten. — *Styphninsäure-Diphenyl*. Es bildet sich keine Verb. Eutektikum bei $61,5^\circ$ mit $83,4\%$ Diphenyl. Die frische Schmelze ist farblos, sie wird beim Aufbewahren grün u. behält diese Färbung. *Styphninsäure-Dibenzyl*. Bildet keine Verb., Eutektikum bei $50,7^\circ$ mit $93,6\%$ Dibenzyl. Die Schmelze ist farblos. — *Styphninsäure-Stilben*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, unbeständig, schwach orange gefärbt, Eutektikum bei $114,6^\circ$ mit $80,8\%$ Stilben. — *Styphninsäure-Triphenylmethan*, bildet keine Verb., Eutektikum bei $91,2^\circ$ mit 96% Triphenylmethan. — *Styphninsäure-Diphenylmethan*, keine Verb., Eutektikum bei $22,6^\circ$ mit $97,5\%$ Diphenylmethan. — *Styphninsäure-1,3,5-Trinitrobenzol*. Bilden keine Verb., die Schmelzkurve zeigt, daß Styphninsäure 5% Trinitrobenzol löst, u. Trinitrobenzol 7% Styphninsäure, Eutektikum bei $87,2^\circ$ mit 69% Trinitrobenzol. Alle Gemische dieses Systems sind nur bei sehr hohem Gehalt Styphninsäure schwach gelb gefärbt, sonst farblos, sie sind sehr beständig. — *Styphninsäure-2,4,6-Trinitrotoluol*. Eutektikum bei $67,6^\circ$ mit $80,7\%$ Trinitrotoluol. Die Konz. der festen Lsg. ist sehr gering u. beträgt $2-3\%$ Styphninsäure, die Konz. des Trinitrotoluol ist noch geringer. — *Styphninsäure-2,4,6-Trinitroxylol*. Eutektikum bei $141,0^\circ$ mit $38,2\%$ Trinitroxylol. Die Konz. der festen Lsg. für Styphninsäure = 3% , für Trinitroxylol $7,5-8\%$. Die Schmelzen sind beständig. — Vgl. Tabellen im Original. Die $\%$ sind überall Gewichtsprocente. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 353-98. 1919. Petrograd-Gdow.) OEHRN.

Frederic Alfred Mason, *Darstellung und Eigenschaften des 4',4''-Tetramethyldiaminoanthrafuchsons*. Vf. nahm die bereits von PADOVA (Ann. Chim. et Phys. 19. 389; C. 1910. I. 1722) versuchte Kondensation von Michlersemem Keton mit Anthranol wieder auf u. erhielt bei Anwendung äquimolekularer Mengen durch Erhitzen in Bzl.-Lsg. 20 Stdn. lang in Ggw. von Phosphorylchlorid *4',4''-Tetramethyldiaminodiphenylmethylantranol (4',4''-Tetramethyldiaminoanthrafuchson)*, $C_{21}H_{23}ON_2$ (II), ziegelrote Krystalle, F. $264-265^\circ$, wl. in A., Tetrachloräthan, Toluol u. Bzl. mit tiefbrauner Farbe. Muß als „Anhydrobase“ des Carbinols (I.) aufgefaßt werden u. ist verwandt mit dem Tetramethyldiaminonaphthafuchson von NOELTING u. SAAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 952; C. 1913. I. 1770) u. dem Tetramethyldiaminofuchson von SCHLENK (LIEBIGS Ann. 368. 291; C. 1909. II. 1452). Das Phenylhydrazon der Anhydrobase konnte nicht erhalten werden. Natriumhyposulfitlg. war ohne Einw. In salzsaurem Eg. oder A. löst sie sich mit intensiv blauer Farbe. Diesem Farbstoff, den Vf. Anthranolblau benennt, kommt entweder die Formel III. oder IIIa. zu. IIIa. hält Vf. für wahrscheinlicher. In einer Tabelle werden die Färbungen der Lsgg. der Anhydrobase mit denen der Chinonbasen von NOELTING, SAAS u. SCHLENK verglichen. Das Naphthafuchsonderiv. hydratisiert sich leicht zur Ammoniumbase — die braunrote, trockene Pyridinlg. wird durch Zusatz von W. blauviolett —, während Anthrafuchsonammonium (oder -imonium) nicht beständig ist u. leicht W. verliert unter Rückbildung der Anthrafuchsonbase. Die Salze des Anthranolblaus werden durch W. vollständig hydrolysiert. Das *Hydrochlorid* wird aus der Base durch alkoh. HCl in berechneter Menge erhalten, purpurfarbene Blättchen, die sich an der Luft zers. — *Dihydrochlorid*, $C_{21}H_{23}ON_2 \cdot 2HCl$, entsteht

durch Anwendung überschüssiger HCl, gelbe Substanz, die an der Luft infolge Hydrolyse blaugrün wird. Wird die salzsaure, alkoh. Lsg. von Anthranolblau mit W. verd., so wird die Lsg. zuerst bläulichrot, dann dunkel purpurfarben, u. es setzt sich ein schwarzer Nd. ab, der bereits durch 95%ig. A. unter Verlust von W.



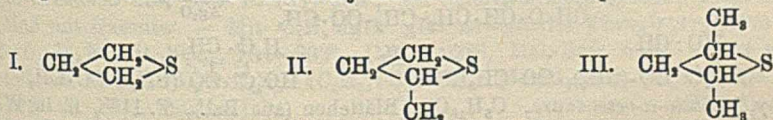
in die rote Anhydrobase übergeht. Vf. schreibt der dunkel purpurfarbenen Verb. die Formel IIIa. zu, in der X durch $\cdot(OH)$ zu ersetzen ist. Diese freie Ammoniumbase konnte nicht völlig rein dargestellt werden. — Wegen des schwachen, bas. Charakters der Farbbase sind die Salze kein geeignetes Färbematerial. Die Unbeständigkeit konnte auf der Tendenz des Anthrachinonbestandteiles des Mol. beruhen, sich in die Ketoform zurückzuverwandeln. Vf. hat daher versucht, die Enolform durch Alkylierung zu fixieren, was jedoch keinen Erfolg hatte. Dagegen lieferte Benzoylchlorid durch Einw. auf die rote Anhydrobase in der Wärme den *Benzoessäureester*, $C_{28}H_{33}O_2N_2Cl \cdot H_2O$ (IV.), grünelbes Pulver, F. 192—194°, ll. in A. mit intensiv blauer Farbe, ähnlich der des Hydrochlorids der Anhydrobase, wodurch die Enolstruktur IIIa. für letzteres wahrscheinlich gemacht ist. Färbt am besten Seide, aber auch Wolle u. tanningebeizte Baumwolle blau mit grüner Nüance, in der Hitze infolge teilweiser Hydrolyse jedoch dunkelviolett. Durch Na_2CO_3 wird die blaue Lsg. purpurrot; die blaue Farbe wird durch verd. Essigsäure wieder hergestellt. — *Essigester*, $C_{28}H_{31}O_2N_2Cl$, durch Erhitzen der Anhydrobase mit Acetylchlorid in Pyridin (80—100°, 8—10 Std.), aus W. rote Blättchen, F. 240—242° (Zers.), leichter l. in W. als das Benzoat, färbt Seide nicht so gut, tanningebeizte Baumwolle besser als letzteres. — *p*-Nitrobenzoylchlorid sowohl wie Toluol-*p*-sulfonylchlorid geben mit der Anhydrobase dunkel purpurfarbene Prodd., l. in A. mit der Farbe des Anthranolblaus, weniger l. in W. als das Benzoat. — *p*-Nitrobenzoylchloridderiv., aus viel W. Krystalle, F. 186—188°. — Acetanhydrid reagierte mit der Anhydrobase — erkennbar am Farbwechsel der Lsg. —, doch wurde kein Rk-Prod. gefaßt. — Wird die Base in alkoh. HCl gel. u. verd. NH_3 im Überschuß zugesetzt, so wird neben dem Ausgangsmaterial eine schwarze Verb. erhalten, l. in Essigsäure mit tiefblauer Farbe. Entwickelt bei Einw. von Na_2CO_3 , Ammoniak, konnte nicht völlig rein erhalten werden. Vf. hält sie für die *Iminoammoniumbase*, in der die $:CO$ -Gruppe der Formel III. durch $:C:NH$ u. X durch $\cdot(OH)$ ersetzt ist. — Dimethylamin in h. alkoh. Lsg. veränderte die Anhydrobase nicht, Anilin

gab ein schwarzbraunes Zers.-Prod. — Zwecks Gewinnung l., saurer Farbstoffe untersuchte Vf. die Einw. von H_2SO_4 auf die Base. Bei Verwendung von Oleum in der Wärme wurde SO_2 abgespalten unter Orangefärbung der Lsg. mit intensiver, gelber Fluorescenz. Vf. glaubt daher an die B. eines komplexen *Benzanthronderiv.* (V.). Saures Natriumsalz gibt bei Auflösung in W. u. Zusatz von Na-Acetat oder Alkali eine tiefrote Farbe. — Beim Benzoesäureester hängt der Verlauf der Rk. von der Stärke der verwendeten H_2SO_4 ab. Bei überschüssiger, mehr als 100%ig. H_2SO_4 wird der Ester verseift unter B. des *Sulfats vom Anthranolblau*. Längere Einw. von Oleum in der Kälte führt zu einer Verb., die rote Salze bildet, deren w. Lsgg. durch Essigsäure entfärbt werden. Gibt in H_2SO_4 -Lsg. die charakterist., gelbe Fluorescenz der *sulfurierten Verb.* (V.) u. scheint mit dieser ident. zu sein. In der Wärme wurde durch Oleum aus dem Ester eine Verb. erhalten, die Indicatoreigenschaften hatte, mit Alkalien intensiv purpurfarbene bis blaue Lsgg. gab, die durch Essigsäure tief grünblau gefärbt u. durch starke Säuren entfärbt wurden. Das purpurfarbene Prod. ist als Salz der sulfurierten *Imoniumbase* (VI.) aufzufassen. Die Salze wie die freie Base haben trotz des Farbunterschiedes nach Ansicht des Vfs. dieselbe Konst. — Das Benzanthronderiv. konnte aus der Anhydrobase durch Erhitzen mit Glycerin u. Anilinsulfat nicht erhalten werden. — Die blaue Lsg. des Anthranolblaus wurde in h. Eg. durch Zn-Staub entfärbt u. durch Na_2CO_3 wurde daraus eine gelbe Substanz gewonnen, die Vf. für die normale *Leukobase* hält. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1546–59. Oxford, DYSON PERBINS Lab.)

BOCK.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, Über Sulfide mit viergliedrigem Ring.

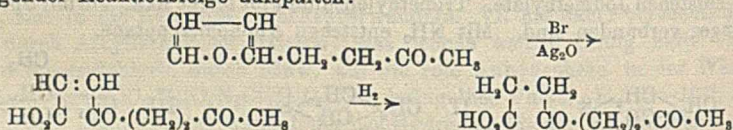
Zur Darst. solcher Körper hat Vf. die Einw. zwischen Na_2S u. *Trimethylenäthylendibromid*, *1,3-Dibrombutan* u. *2,4-Dibrompentan* untersucht u. festgestellt, daß bei Einw. von Na_2S auf 1,3-Dihalogenderiv. viergliedrige cyclische Verbb. entstehen. Die sehr schlechten Ausbeuten deuten auf geringe Neigung der S-Atome aliph. Ketten zum Ring zu schließen. Die von Vff. dargestellten Sulfide (I., II. u. III.) verhalten sich ähnlich den Sulfiden der Fettreihe: bei der Oxydation entstehen Sulfone u. mit Jodmethyl entstehen Jodmethylate. Trimethylensulfid gibt leicht Rkk., die mit Sprengung des Ringes verbunden sind. Mit NH_3 entstehen Aminomercaptane.



Experimentelles. *Trimethylensulfid*, C_3H_6S (I.) Heiße Lsg. von 500 g. Natriumsulfid in 300 ccm A. wurden langsam mit 585 g *Trimethylenäthylendibromid* versetzt u. 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Mit Wasserdampf wurde dest., aus Destillat untere Schicht getrennt u. durch wiederholte Dest. 11,5 g Fraktion 93,2–94,5° isoliert. Bei Dest. über Na bei 752 mm wurde ganz reines Trimethylensulfid Kp. 93,8 bis 94,2°, farblose, leicht bewegliche Fl. von sehr unangenehmem Geruch, unl. in W., ll. in den üblichen organ. Lösungsm., D.²⁰₄ 1,0284. Die empir. Zus. u. der niedrige Kp. deuten auf monomolekulare Verb. Gleichzeitig konnte eine höher. s. Verb. nachgewiesen werden, wahrscheinlich *Dibromdipropylsulfid*, $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. Mit $HgCl_2$ entsteht $C_3H_5S \cdot HgCl_2$, weiße Krystalle, swl. in W., A., Ä., zers. sich bei 93–95° ohne zu schmelzen. Durch Vermischen von 2 g Sulfid mit Überschuß von Jodmethyl in Ä. Lsg. — *Jodmethylat*, $C_3H_5S \cdot 2CH_3J$, F. 98,5–99°, ll. in W., A., unl. in Ä. — *Trimethylensulfon*, $C_3H_5SO_2$, F. 75,5–76°. Durch Oxydation von 3,5 g Sulfid in 50 ccm W. suspendiert mit 11 g $KMnO_4$. Farblose krystalline M., ll. in W., A., wl. in Ä. — *Aminopropylmercaptan*, C_3H_7NS , bei Einw. des sechsfachen Vol. 10%ig. alkoh. NH_3 auf Sulfid unter Druck bei 200° (8 Stdn.). Zäh, gelbe

Fl. von unausstehlichem Geruch. Gibt *Chlorplatinat*, $C_6H_{10}S_2 \cdot N_2ClPt$, helloranger Körper. — Allylcarbinol. Vf. hat die Darstellungsweise von PARISELLE (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 315) bedeutend verbessert. In Kolben mit Kühler, Rührwerk u. Tropftrichter wurde zu 120 g Trioxymethylen 96 g Mg u. 1000 ccm absol. A. mit doppelten Vol. A. verd. Allylbromid langsam zugetropft. In 24 Stdn. ist die Rk. beendet. Danach wurde 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, die Mg-Verb. unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 zers., mit Wasserdampf dest. u. durch Ä. extrahiert. Durch Fraktionieren (bei 105–118°) wurden 120 g *Allylcarbinol* gewonnen. Kp_{755} 112,5–113,5° (korr.). — *1,3-Dibrombutan*, Kp_{28} 82–83°. Allylcarbinol wurde 3 Stdn. aus 125° mit rauchender HBr erhitzt. — *Methyltrimethylensulfid*, C_4H_8S . 50 g 1,3-Dibrombutan wurden mit 50 g Na_2S in alkoh. Lsg. 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, mit Wasserdampf dest. Es wurden 6,5 g Sulfid, Kp_{747} 105,5–107,5° (korr.), erhalten, farblose Fl. von unangenehmem Geruch, unl. in W., l. in organ. Lösungsmm. — *Jodmethylat*, $C_4H_8S \cdot 2CH_3J$, F. 113–124°. Aus äth. Lsg. des Sulfids u. CH_3J . Farblose Krystalle, unl. in Ä., wl. in W., ll. in A. u. h. W. Mit $HgCl_2$ entsteht $C_4H_8S \cdot HgCl_2$, Krystalle, zers. sich bei 103–104° ohne zu schmelzen. — *Sulfon*, $C_4H_8SO_2$, $Kp_{251,5}$ bis 253,5° (korr.) durch Oxydation des Sulfids. Farblose Fl., geruchlos, schmeckt bitter, ll. in W., A., Ä. — *α,α -Dimethyltrimethylensulfid*, $C_6H_{10}S$ (III), aus 65 g *2,4-Dibrompentan* (nach FRANKE u. KOHN, Monatshefte f. Chemie 27. 1107; C. 1907. I. 697), 65 g Schwefelnatrium u. 65 ccm A. durch Erhitzen auf dem Dampfbade (12 Stdn.). Kp_{757} 112,5–113,5° (korr.), farblose Fl., l. in üblichen organ. Lösungsmitteln. Mit $HgCl_2$ entsteht $C_6H_{10}S \cdot HgCl_2$, weißer Körper, F. 90–91°, wl. in A., Ä., W. Durch Oxydation des Sulfids mit $KMnO_4$ entsteht *Sulfon*, $C_6H_{10}SO_2$, Kp_{758} 255–255,5°, zähe Fl., vermischbar mit A., Ä., W. Gleichzeitig entstehen weitgehende Oxydationsprodd. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 880–901. 1916. Moskau, Lab. d. Höheren Frauenkurse.) OEHRN.

A. Fujita, *Über die Spaltung des Furanrings*. Wie δ -Furfuryllävulinsäure (Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 492. 9; C. 1923. III. 23), läßt sich auch *Furfurylaceton*, wie wahrscheinlich alle in W. l. Derivv., nach der Baeyerschen Methode in folgender Reaktionsfolge aufspalten:



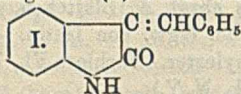
γ,ζ -*Diketo- α -octensäure*, $C_8H_{10}O_4$, Blättchen (aus Bzl.), F. 116°, ll. in W., A., Aceton u. Essigester, h. Chlf. u. Bzl., l. in Na_2CO_3 -Lsg. mit gelber, in Ätzalkalien mit gelber, dann tieferer Farbe. Gibt bei Kochen mit NH_3 eine Verb., die prachtvoll rote Fichtenspanrk. zeigt. — Die aus der vorigen bei katalyt. Red. erhaltene *Diketo-octensäure*, F. 76°, ist ident. mit der nach KEHRER u. IGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1176; C. 99. I. 1204) erhaltenen *Acetonyllävulinsäure*. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. Nr. 493. 16–17.) SPIEGEL.

Marston Taylor Bogert und **Pilar Perez Herrera**, *Untersuchungen über organische Selenverbindungen*. II. *Synthese von Diarylthiophenen und Diarylselenophenen*. (I. vgl. BOGERT u. CHEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2352; C. 1923. I. 1087.) Durch Schmelzen von Ketonanilen vom Typus des Acetophenonanils mit S über Se stellen Vf. *2,4-Diarylthiophene* u. *-selenophene* dar.

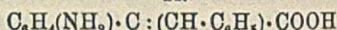
Experimentelles. *Acetophenon-o-tolil*. Hellgelbes Öl, das sich an der Luft braun färbt, Kp_{57} 210–220°. — *p-Methylacetophenonanil*. Kp_{58} 220–240°. — *2,4-Diphenylthiophen*, $C_{16}H_{12}S$. Durch Erhitzen von Acetophenonanil mit S auf 220–240° (13 Stdn.). Gelbes Öl, Kp_{58} 260–265°; aus absol. A. Blättchen, F. 122,5° (korr.). Ll. in Chlf., Ä. u. Aceton, l. in h. PAe., Eg. u. Bzl., unl. in W. Färbt sich

schon die Grundsubstanzen die wichtigsten Merkmale der Spektren ihrer Deriv. aufweisen sollen, untersuchten Vff. die Absorptionsgrenzen für *Pyrrrol*, da die *Methylpyrrrolcarbonsäureester* zwei Streifen bei $1/\lambda = 3600$ u. $1/\lambda = 3750$ zeigen. Sie fanden eine schwache Bande zwischen $1/\lambda = 3200$ u. 3500 (für ca. 5 mm Dicke einer 2-n. Lsg.) u. eine stärkere bei $1/\lambda = 3750$ (für ca. 16 mm Dicke einer 0,1-n. Lsg.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 153—58. 1917.) BIKERMAN.

P. W. Neber und E. Röcker, *Über die Einwirkung von Benzaldehyden auf die freie o-Aminophenyllessigsäure*. II. (I. vgl. NEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 826; C. 1922. I. 1194.) Vff. stellten fest, daß die aus o-Nitrobenzaldehyd u. o-Aminophenyllessigsäure über N-(o'-Nitrobenzyliden)-o-aminophenyllessigsäure durch Abspaltung von W. erhaltene Verb. kein Chinolinderiv. (l. c. S. 830), sondern ein Oxindolabkömmling ist. Das Kondensationsprod. von Benzaldehyd u. o-Aminophenyllessigsäure (I) wurde als leicht zugängliche Substanz dieser Deriv. genauer



II.



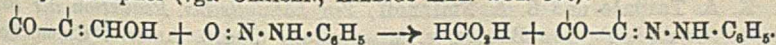
untersucht. Durch Erwärmen mit NaOH tritt Zerfall in die Komponenten ein, ein für ein Chinolinderiv. nicht verständliches Verhalten. Durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in der Bombe bei 140—150° mit nachfolgender Einw. von Na_2CO_3 u. Zers. des Na-Salzes durch k. Mineralsäure wurde α -o-Aminophenyl- β -phenylacrylsäure (II) erhalten, die erst in h. Mineralsäure in (I.) überging. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung erbrachten Vff. durch die Synthese von (I.) aus der von BOESCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3601; C. 1909. II. 1804) dargestellten α -o-Nitrophenyl- β -phenylacrylsäure, die zur Aminosäure mit Baryt u. Ferrosulfat reduziert wurde, welche letztere mit (II.) ident. war u. beim Erhitzen unter Abspaltung von einem Mol. W. in Benzyliden-3-oxindol (I.) (vgl. BAGARD u. WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 716. 149. 133; C. 1909. II. 832. 2173) überging. Die von NEBER (s. oben) für diese u. analoge Verbb. aufgestellten Chinolinderiv.-Formeln sind daher durch solche von Oxindolderiv. zu ersetzen. N-(o'-Nitrobenzyliden)-o-aminophenyllessigsäure zerfällt beim Erhitzen in o-Nitrobenzaldehyd u. Oxindol, die unter Austritt von einem Mol. W. sich zum o-Nitrobenzyliden-3-oxindol kondensieren.

Experimentelles. Benzylidenoxindol, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus Benzaldehyd und o-Aminophenyllessigsäure in h. alkoh. Lsg. unter Zusatz von etwas Piperidin, oder in Eg.-Lsg., oder ohne Lösungsm. im Metallbad bei 120—130°, aus Eg. schwefelgelbe Nadeln, F. 176°, wenig l. in Ä. u. Lg., l. in h. A., Bzl. u. Essigester, ll. in h. Eg., swl. in konz. HCl. — α -o-Aminophenyl- β -phenylacrylsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. A. silberweiße Nadeln, F. 131°, ll. in organ. Lösungsm., l. in verd. HCl u. Na_2CO_3 . Na-Salz, swl. in h. W.; gibt durch NaNO_2 u. H_2SO_4 eine Diazolsg, aus der durch 2-Naphthol, Na_2CO_3 u. Na-Acetat das Na-Salz der α -(o-2-Naphthol-azophenyl)- β -phenylacrylsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, erhalten wird; freie Säure, aus Eg. derbe, tiefrote Krystalle, anfangende Zers. bei 215°, unl. in Na_2CO_3 , l. in NaOH, wenn letzteres zur alkoh. Suspension des Farbstoffs zugesetzt wird; wl. in h. A., Bzl. u. Ä., l. in h. Eg., unl. in HCl; konz. H_2SO_4 löst tiefviolett. — α -N-(o'-Aminophenyl)- β -phenylacrylsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. A. schwachgelbe Nadeln, F. 157°, l. in h. Na_2CO_3 -Lsg., ll. in h. Bzl., Essigester, A. u. Eg., swl. in Ä. u. konz. HCl, unl. in Lg., konz. H_2SO_4 löst gelb. — Benzyliden-3-oxindol (I.), aus α -o-Aminophenyl- β -phenylacrylsäure durch Erhitzen auf 160° (1/2 Stde.), F. 176°. — m-Nitrobenzyliden-3-oxindol aus o-Aminophenyllessigsäure u. m-Nitrobenzaldehyd durch Erhitzen im Metallbad auf 150° oder in absol. alkoh. Lsg. unter Zusatz von etwas Piperidin, aus Eg. durch fraktionierte Krystallisation l. Goldgelbe Blättchen, F. 227°, 2. Schwefelgelbe Nadelchen, F. 204°. BAGARD u. WAHL geben F. 255—257°. —

p-Nitrobenzyliden-3-oxindol, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, aus Eg. granatrote Krystalle, F. 229°, in Eg. etwas leichter l. als die m-Verb., swl. in h. A. u. Bzl., konz. H_2SO_4 löst rotgelb. — *N*-(*o*-Acetylaminobenzyliden)-*o*-aminophenyllessigsäure, $C_{17}H_{16}O_3N_2$, aus A. Krystalle, F. 143°, ll. in h. A., Essigester u. Eg., schwerer in h. Bzl., unl. in Lg. L. in Na_2CO_3 -Lsg. u. konz. H_2SO_4 . — (*o*-Acetylaminobenzyliden)-3-oxindol, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, aus voriger Verb. bei 145–150° oder durch Kochen in Eg.-Lsg., aus Eg. hellgelbe Nadelchen, F. 221°, ll. in A., Essigester u. Eg., schwerer in h. Bzl., unl. in Lg. konz. H_2SO_4 löst gelb. — *N*-(*o*-Chlorbenzyliden)-*o*-aminophenyllessigsäure, $C_{15}H_{12}O_2NCl$, aus A. Nadeln, F. 127°, ll. mit Ausnahme von Lg., in Na_2CO_3 -Lsg. u. konz. H_2SO_4 schwach gelb löslich. — *o*-Chlorbenzyliden-3-oxindol, $C_{15}H_{10}ONCl$, aus A. oder Eg. citronengelbe Nadeln, F. 178°, wl. in Lg., l. in h. Bzl., Essigester, A. u. Eg., konz. H_2SO_4 löst gelb. — *m*-Chlorbenzyliden-3-oxindol, $C_{15}H_{10}ONCl$, aus A. gelbe Nadeln, F. 166°, Löslichkeit wie bei *o*-Verb. Die offene Benzylidenverb. wurde nicht erhalten. — *N*-(*p*'-Chlorbenzyliden)-*o*-aminophenyllessigsäure, $C_{15}H_{12}O_2NCl$, F. 122°, l. in h. Lg., leichter in h. Essigester u. A., ll. in h. Eg., l. in Na_2CO_3 -Lsg. u. konz. H_2SO_4 . Letztere Lsg. wird durch Erwärmen gelb (Ringschluß). — *p*-Chlorbenzyliden-3-oxindol, $C_{15}H_{10}ONCl$, aus Eg. schwefelgelbe Nadeln, F. 184°. Löslichkeit wie *o*- u. *m*-Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1710–16. Tübingen, Univ.) BOCK.

Karl Pirschle, *Ein Beitrag zur Mikrosublimation des Indigo*. Reines Indigotin kristallisiert bei der Mikrosublimation stets in charakterist. länglichen 6-eckigen Blättchen, die zu stäbchen- oder nadelförmigen Gebilden abarten können, aber stets abgestumpfte, nie zugespitzte Enden haben, unverzweigt u. nie Nadelbüschel bildend. Je nach der Dicke erscheinen sie blaßblau bis schwarzblau. Die käuflichen Indigosorten enthalten daneben stets mehr oder weniger Indirubin, das schon bei niedrigeren Temp. zu sublimieren beginnt als Indigotin u. sich in Form schlangentartig gekrümmter, faseriger Nadeln, spitz zulaufend, oder in Büscheln von rot- bis schokoladenbrauner Farbe abscheiden. Beim Umkristallisieren aus Paraffin, Anilin oder Phenol scheiden sie sich in dieser letzten Form aus. — Sublimiert man den Farbstoff aus indigohaltigen Pflanzenteilen, auch wenn man sie vorher zur Zerlegung des Indicans mit NH_3 behandelt hat, so bekommt man immer nur die Indigotinkristalle, woraus Vf. schließt, daß sich das Indirubin erst bei der techn. Gewinnung des Indigos bildet. (Biochem. Ztschr. 136. 403–10. Wien, Univ.) OHLE.

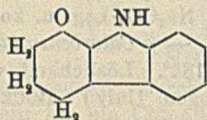
Samuel Coffey, *Über einige Derivate des Cyclohexandions(1,2)*. In der Absicht, das noch unbekannte Cyclohexandion-1,2 darzustellen, hat Vf. Cyclohexanon mit verschiedenen Aldehyden kondensiert, um etwa entstehende 2-Monobenzylidenderivv. zu oxydieren. Es bilden sich jedoch nur 2,6-Dibenzylidenderivv. Die Kondensation wird mit alkoh. HCl vorgenommen, die fast quantitativ entstehenden Prodd. werden aus Eg. umkristallisiert. — 2,6-Dipiperonylidencyclohexanon, $C_{22}H_{18}O_6$. Gelb. F. 187–188°. — 2,6-Di-*m*-nitrobenzylidencyclohexanon, $C_{20}H_{16}O_6N_2$. Goldglänzende Nadeln, F. 191–192°. — 2,6-Dianisylidencyclohexanon, $C_{22}H_{22}O_6$. Gelbe Nadeln, die bei 162° zu einer trüben, anisotropen, bei 172° plötzlich klar werdenden Fl. schm. (fl. Krystalle). — Erfolgreicher war Vf. mit dem Oxymethylen-cyclohexanon. Zwar läßt es sich nicht direkt zum Cyclohexandion oxydieren, da es dabei bis zu Adipinsäure abgebaut wird, aber es reagiert mit Benzoldiazoniumsalzen ganz so wie Oxymethylen-campher (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. 281. 306):



Cyclohexandion(1,2)-monophenylhydraton, $C_{12}H_{14}ON_2$. Cyclohexanon wird mit Ameisensäureamylester u. Na_2 in Ä. kondensiert, die wss., mit Ä. extrahierte Lsg. der Na-Verb. mit verd. Essigsäure neutralisiert u. bei 0° einer mit verd. NaOH neutralisierten Benzoldiazoniumlsg. langsam zugesetzt. Der gelbe, sich bald orange färbende Nd. wird nach 2 Stdn. abfiltriert u. getrocknet. Rotbraune Schuppen aus

A. oder Eg. (aus A. heller gefärbt), F. 183—185°, meist wl. — Der Vers. verläuft ebenso in essigsaurer Lsg., wenn man die saure Diazolsg. mit Na-Acetat versetzt; in alkal. Lsg. tritt jedoch Zers. unter N-Entw. ein. — *Cyclohexandion(1,2)-osazon*, $C_{18}H_{20}N_4$. Das Phenylhydrazon wird 15 Min. mit Phenylhydrazin in A. gekocht. Gelbe Nadeln, F. 153—154°. — *Cyclohexandionketazin-2,2'-diphenylhydrazon*, $C_{24}H_{28}N_8 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_5 : N : N : C_6H_5 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Phenylhydrazon u. überschüssigem Hydrazinhydrat in A. Zunächst bildet sich eine fast farblose Lsg., aus der W. ein farblos Öl (wahrscheinlich das Hydrazon des Phenylhydrazons) ausfällt. Auf Zusatz von etwas Essigsäure entsteht jedoch sofort das Ketazin als hochroter Nd. (über den H'-Einfluß auf die Ketazinbildung vgl. BRUNING, Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 674; C. 1923. I. 319).

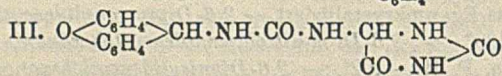
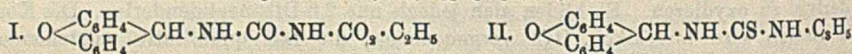
Die bei Hydrazonen der Cyclohexanonreihe mehrfach beobachtete Neigung zur B. von Tetrahydrocarbazolderivv. infolge NH_2 -Abspaltung unter dem Einfluß von Mineralsäuren zeigt auch das Cyclohexandionmonophenylhydrazon. Dabei bildet sich *1-Ketotetrahydrocarbazol*, $C_{12}H_{11}ON$, von nebenst. Konst. Eine Eg.-Lsg. des Hydrazons wird mit konz. HCl 30 Min. gekocht, in W. gegossen u. das braune, schwer zu reinigende Prod. wiederholt aus 50%ig. A. oder Essigsäure (Tierkohle) umkristallisiert.



Farblose Nadeln, F. 169—170°, ll., stabil gegen verd. Säuren u. Alkalien. Phenylhydrazon u. Oxim kristallisieren nicht. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{14}ON_4$, aus A., F. 228 bis 230° (Zers.). — *Ketazin*, $C_{24}H_{22}N_4$. Mit Hydrazinhydrat in A. (70°, mehrere Stdn.). Citronengelbe kristallin. Verb., F. 258—260° (Zers.), swl. — Das Ketotetrahydrocarbazol ließ sich weder acetylieren noch benzoyleieren, die CO-Gruppe scheint die Beweglichkeit des H-Atoms der NH-Gruppe herabzudrücken. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 528—32. Leiden.)

LINDENBAUM.

R. Fosse und A. Hienle, *Über die Xanthyl-derivate der Allophansäure, des Thiosinamins und des Allantoins*. Die im Titel genannten Harnstoffderivv. kombinieren sich mit Xanthidrol zu Verbb., die den Kondensationsprodd. der Carbinaminsäureester sowie der monosubstituierten Harnstoffe u. Thioharnstoffe entsprechen u. erhalten werden, wenn eine Lsg. des Harnstoffderivv. in 50%ig. Essigsäure mit einer Eg.-Lsg. von Xanthidrol vermischt wird. — *Xanthylallophansäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$ (I.). Nadeln aus CH_3OH , F. ca. 230°. — *Xanthylthiosinamin*, $C_{17}H_{18}ON_2S$ (II.). Krystalle aus CH_3OH , F. 159° bzw. 165° je nach Schnelligkeit u. Dauer des Erhitzens. — *Xanthyllallantoin*, $C_{17}H_{14}O_4N_4$ (III.). Blättchen aus CH_3OH , mit



$1H_2O$, F. 214—215°. Wird bei 120—135° wasserfrei. — Die beschriebenen Verbb. sollen zur analyt. Best. biochem. Substanzen dienen. Vff. konnten das Allantoin in Form seines Xanthylderivv. im Hunde- u. Kaninchenharn sowie in frischen Platanenblättern nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1719—21. Paris.) LINDENB.

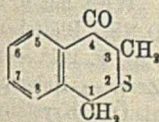
K. A. Taipale und S. A. Smirnof, *Zur katalytischen Reduktion der Semicarbazone*. Unabhängig von BAILEY u. Mitarbeitern (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1557; C. 1923. I. 330) haben Vff. die katalyt. Red. aliph. Semicarbazone, die mit Na-Amalgam nicht reduziert werden, ausgeführt, wobei sie sich derselben Methode bedienen wie bei den Azinen (vgl. TAIPALE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 954; C. 1923. I. 1569, sowie LOCHTE, NOYES u. BAILEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2556; C. 1923. I. 1392). Die erhaltenen β -Alkylsemicarbaside scheinen im allge-

meinen niedriger zu schm. als die nach E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 199. 294) aus primären Hydrazinen u. Isocyanensäure zu gewinnenden α -Verb. b.

Versuche. Die Hydrierung wird mit Pt-Schwarz unter Atmosphärendruck bei Zimmertemp. ausgeführt, das Lösungsm. unter vermindertem Druck abdest. u. der Rückstand im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht. — *1-Äthylsemicarbazid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus Acetaldehydsemicarbazon. In A. (unvollständig gel.) dauert die H_2 -Aufnahme 9–10, in Eg.-Lsg. nur 3–4 Stdn. (Hierbei entsteht je nach der Menge Eg. mehr oder weniger der Acetylverb.) Prismen aus A., F. 97–98°, ll. in W., A., CH_3OH , wl. in Bzl., Aceton, Chlf., fast unl. in Ä. Reagiert alkal., reduziert k. ammoniakal. Ag.-Lsg. u. w. Fehlingsche Lsg. — Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl}$. Kleinkristallin. F. 148–150°. — Saures Oxalat, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2$. Nadelchen aus 50%ig. A., F. 165,5° (Zers.), swl. in A. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Bzl., F. 205–206°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus CH_3OH oder W., F. 218,5°. Reduziert nur noch sehr schwach. — *1-Äthyl-3-oxo-5-methyl-1,2,4-triazol*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}_3$. Die Acetylverb. wird mit gesätt. Barytlsg. gekocht, das Ba wie üblich quantitativ ausgefällt u. das Filtrat eingengt. Nadeln aus Bzl., F. 123°, l. in W., A., h. Aceton u. Bzl., fast unl. in Ä. Reduziert nicht. Lsg. in konz. H_2SO_4 rotgelb. — Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl}$. Entsteht auch, wenn die Kondensation der Acetylverb. mit sd. 30%ig. NaOH vorgenommen, mit HCl neutralisiert, eingedampft u. mit A. extrahiert wird. Aus A. oder A. + Ä., F. 220–221° (Zers.), unl. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf. — *1-n-Propylsemicarbazid*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Aus Propionaldehydsemicarbazon in CH_3OH (unvollständig gel.). Dauer der H_2 -Aufnahme über 12 Stdn. Aus A. oder Propylalkohol, F. 79,5–80°, sonst wie die Äthylverb. — Chlorhydrat, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Cl}$. Feinkristallin. F. 160,5–161°. — TAIPALE erklärt, daß seine Arbeiten über die katalyt. Hydrierung der Azine unbeeinflusst von den Unterss. von BAILEY u. Mitarbeitern über dasselbe Thema entstanden u. ausgeführt sind (vgl. nachst. Ref.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1794–98. Petrograd.) LINDENBAUM.

H. L. Lochte und J. E. Bailey, *Über die Verwendung von kolloidalem Platin als Katalysator bei der Reduktion von Azinen, Semicarbazonen und Phenylhydrazonen*. Vff. erklären, warum ihnen hinsichtlich der Verwendung von Pt bei der Red. von Azinen, Semicarbazonen u. Phenylhydrazonen die Priorität gegenüber TAIPALE (vgl. vorst. Ref. u. die dort zitierte vorangehende Arbeit) gebührt. — Das Verf. von LOCHTE, NOYES u. BAILEY (vorst. Ref.) ist vorzuziehen, weil es die Isolierung des Dimethylketazins vermeidet. — Das Oxydationsprod. des Hydrazo-2-propans ist von TAIPALE irrtümlich als *i-Propyl-i-propylidenhydrazin* beschrieben worden, es ist jedoch ident. mit dem *Azo-2-propan* von LOCHTE, NOYES u. BAILEY, während das von diesen gleichfalls dargestellte *Aceton-i-propylhydrazon* (*i-Propyl-i-propylidenhydrazin*) ganz abweichende Eigenschaften besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1799–1800. Texas.) LINDENBAUM.

Rudolf Lesser und Alice Mehrländer †, *Über das Homo- β -oxythionaphthen (4-Ketoisothiochroman)*. Naphthalinähnliche Ringverb. mit S als einzigem Heteroatom in β Stellung, die auch vom S-Isologen des Tetrahydroisochinolins abgeleitet werden können, sind noch nicht bekannt. Vff. haben einen Vertreter dieser Körperklasse, das *Homo- β -oxythionaphthen* (nebenstehend, auch in der Enolform zu schreiben) sowohl von der S-Benzylthioglykolsäure als auch deren o-Carbonsäure aus synthetisiert. Es entspricht in seinen durchaus ketonartigen Eigenschaften nicht dem β -Oxythionaphthen, ist kaum sauer u. läßt sich weder durch Oxydation noch durch Kondensation in indigoide Farbstoffe überführen.



Versuche. *S-Benzylthioglykolsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (schon bekannt). Aus Benzylsulfhydrat u. Chloressigsäure. Aus Bzn. (Kp. 80–90°), F. 62–63°. —

Äthylester. Ebenso mit Chloressigester. Kp_{13} 156—157°. — Ba-Salz, $(C_9H_9O_2S)_2Ba + 2H_2O$. Perlmutterglänzende Täfelchen. — Cu-Salz, $(C_9H_9O_2S)_2Cu + 2H_2O$. Blaugrüne Nadeln. Wasserfrei (über P_2O_5 oder mit h. Aceton, Chlf., Bzl. zu erhalten) dunkelgrüne Tafeln. — *Chlorid*, C_9H_9OClS . Mit $SOCl_2$. Dickes Öl, Kp_{11} 144—145°. — *Homo-β-oxythionaphthen* (*4-Ketoisothiochroman*), C_9H_8OS . Das mit PCl_5 hergestellte, nicht isolierte Chlorid wird in Nitrobenzol unter starker Kühlung allmählich mit $AlCl_3$ versetzt. Nach 20-std. Stehen bei tiefer Temp. wird zers. u. mit Dampf dest. Wenn das Nitrobenzol übergegangen ist, erstarrt das D. im Kühler u. ist für weitere Verss. genügend rein. Blättchen aus Bzn., F. 60—61°, von charakterist. Geruch, meist ll., unl. in wss., l. in alkoh. KOH. Reagiert nicht mit HNO_3 , wird von K_2FeCy_6 in alkoh.-alkal. Lsg. nicht angegriffen, kondensiert sich nicht mit Isatin oder dessen Anilid mittels Piperidin. — *Oxim*, C_9H_9ONS . Hellgelbe Nadeln aus benzolhaltigem Bzn. ($Kp.$ 70—80°), F. 134—135°. Gibt ein in NaOH wl. Na-Salz, sowie eine *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{15}O_2NS$, Nadeln aus A., F. 147 bis 148°. — *p-Nitrophenylhydrason*, $C_{15}H_{13}O_2N_2S$. Rote Nadeln aus o-Dichlorbenzol, F. 214°. — *Ketazin*, $C_{18}H_{16}N_2S_2 = C_9H_8S : N \cdot N : C_9H_8S$. Mit Hydrazinhydrat in sd. A., Fällen mit verd. HCl. Eigenbe Nadeln aus Toluol, F. 229°, zl. in Chlf., Bzl., Toluol. — *Benzolazohomo-β-oxythionaphthen*, $C_{15}H_{13}ON_2S$. Mit einer aus Anilin, Äthylnitrit u. alkoh. HCl bereiteten Diazolsg. in A. Unter starker Kühlung mit alkoh. KOH alkal. machen, nach 20 Stdn. in Eiswasser gießen u. ausäthern. Hellrote Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 139°. Lsg. in konz. H_2SO_4 (unter Zers.) carminrot. — [*p-Dimethylaminophenyl*]-bis-[*homo-β-oxythionaphthyl*]-amin, $C_{26}H_{24}O_2N_2S_2 = (C_9H_7OS)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Mit p-Nitroso-N-dimethylanilin in A. u. alkoh. KOH unter starker Kühlung (20 Stdn.). Orangefarbene Stäbchen aus CCl_4 , F. 175—176° (bei ca. 69° Rotfärbung unter Abgabe von Krystall- CCl_4). L. in verd. Alkali u. Säuren. Na-Salz, durch stärkeres Alkali gefällt, orangefarbene Nadeln. Ca-Salz, Tafeln. — *Bromhomo-β-oxythionaphthen*, C_9H_7OBrS . Mit 1 Mol. Br_2 in CS_2 . Rhomben aus Bzn., F. 89—90°, zers. sich allmählich freiwillig. Mit mehr Brom werden sehr zersetzliche Nadeln erhalten. — *S-o-Cyanbenzylthioglykolsäure*, $C_{10}H_9O_2NS$. Konz. wss. Lsg. von Thioglykolsäure u. KOH mit o-Cyanbenzylchlorid in A. kochen, in W. gießen, A. verjagen, ausäthern u. mit HCl fällen. Tafeln aus Bzl., F. 118 bis 119°. — *Amid*, $C_{11}H_{10}ON_2S$. Über das Chlorid dargestellt. Nadeln aus W., F. 112 bis 113°. — *S-Benzylthioglykol-o-carbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_4S$. Aus der Cyanverb. mit sd. 20%ig. NaOH. Nadeln aus W., F. 146—147°, ll. in A., Eg., h. W., kongosauer. — *O-Acetylhomo-β-oxythionaphthen*, $C_{11}H_{10}O_2S$. Aus der vorigen Verb. mit Essigsäureanhydrid u. K-Acetat bei 130°. Gelbliche Krystalle aus A., F. 94—95°, unl. in wss. u. alkoh. KOH. Gibt mit sd. 10%ig. NaOH u. Dampfdest. Homo-β-oxythionaphthen.

Benzylsulfonessigsäure, $C_9H_9O_4S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus S-Benzylthioglykolsäure u. 30%ig. H_2O , in Eg. (Zimmertemp., 1 Tag). In W. gießen, engen, Sodalsg. mit Tierkohle reinigen. Tafeln aus Bzl., F. 137—138°, ll. in W. u. A., wl. in Bzl., kongosauer. Wird von w. konz. H_2SO_4 zers., mit W. entsteht dann eine gelbgrün fluorescierende Lsg. — Ag-Salz, $C_9H_9O_4SAg$, Nadeln. — Cu-Salz, $(C_9H_9O_4S)_2Cu + 2H_2O$, blaugrüne Nadeln oder Tafeln. Wird mit h. Xylol wasserfrei, tiefblau. — *Chlorid*, F. ca. 95°. — *Amid*, $C_9H_{11}O_2NS$. Blättchen aus W., F. 177—178°. — *Anilid*, $C_{15}H_{15}O_2NS$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 171°. — Ring-schluß über das Chlorid mit $AlCl_3$, scheidet wegen völliger Zers. — Nebenprodd. bei der Darst. der Benzylsulfonessigsäure: 1. Aus dem sodaunl. Öl. Krystalle aus Bzn., F. 68—69°. — 2. Aus der Bzl.-Mutterlauge vom Umkrystallisieren der Säure. Blättchen aus Bzn., F. 107—108°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1642—48. Charlottenburg.)

LINDENBAUM.

A. Shonle und A. Moment, *Einige neue Schlafmittel aus der Barbitursäure-*

reihe. sek.-Butyläthylmalonsäureester. Kp.₆₀ 155–160°. D.₂₅²⁵ 0,9858; n₂₅²⁵ = 1,4264. — n-Butyläthylmalonester. Kp.₁₁₃ 125–130°. D.₂₅²⁵ 0,9756; n₂₅²⁵ = 1,4222. — Isobutyläthylmalonester. Kp.₈ 119–120°. D.₂₅²⁵ 0,9682; n₂₅²⁵ = 1,4228. — Isoamyläthylmalonester. Kp.₂₀ 150°. D.₂₅²⁵ 0,9540; n₂₅²⁵ = 1,4255. — Propylisopropylmalonester. Kp.₄₂ 143°. D.₂₅²⁵ 0,9803; n₂₅²⁵ = 1,4239. — n-Butylisopropylmalonester. Kp.₁₄ 136°. D.₂₅²⁵ 0,9742; n₂₅²⁵ = 1,4291. — Isoamylisopropylmalonester. Kp.₂₅ 140°. D.₂₅²⁵ 0,9575; n₂₅²⁵ = 1,4273. — Mono-n-butylbarbitursäure. F. 210–215°. — Isobutyläthylbarbitursäure. F. 174–176°. — Isoamyläthylbarbitursäure. F. 154–156°. — n-Butyläthylbarbitursäure. F. 126–128°. — n-Butylisopropylbarbitursäure. F. 209–210°. — n-Propylisopropylbarbitursäure. F. 161–162°. — Isoamylisopropylbarbitursäure. F. 173–175°. — Isoamylpropylbarbitursäure. F. 129–132°. — sek.-Butyläthylbarbitursäure. F. 155–157°. Die Barbitursäuren wurden aus W., Xylol oder A. umkrystallisiert. — Der Quotient Giftwrkg.: hypnot. Wrkg. nimmt mit steigendem Mol.-Gew. zu und dann wieder ab. Am wirksamsten war Isoamyläthylbarbitursäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 243–49. Indianapolis [Indiana].) SONN.

George Macdonald Bennett und Charles Stanley Gibson, Die Isomeren reduzierter Chinoxalinderivate. Teil I. Die vier stereoisomeren 2,3-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxaline. Vff. konnten die opt.-inakt. α -Base des 2,3-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalins von HINSBERG u. KÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2181; C. 94. II. 695) durch d- u. l-Campher- β -sulfosäuren in die opt.-akt. Basen zerlegen, die in enantiomorphen, krystallinen Formen erhalten wurden. Damit sind die theoret. existenzfähigen vier stereoisomeren Formen der 2,3-Diphenyltetrahydrochinoxaline alle bekannt.

Experimentelles. Meso-2,3-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, C₂₀H₁₈N₂, nach HINSBERG u. KÖNIG, aus A. kleine schwach gelbe Nadeln, F. 142–143°. Aus Aceton wurden große, monokline Krystalle erhalten, die genau gemessen wurden u. in einer Tabelle beschrieben werden. Diacetylderiv., F. 189–190°. d-Campher- β -sulfosäuresalz, C₂₀H₂₄O₄N₂S, durch Zusatz von Ä. zu einer äquimolaren Mengen des Chinoxalinderiv. u. der Sulfosäure enthaltenden Äthylacetatlg., farblose Platten, die dem monoklinen oder triklinen System angehören, F. 206°; Drehvermögen in A. (c = 0,430) $[\alpha]_{5461}^{20} + 24,4^\circ$. — Zerlegung der α -Base in die opt.-akt. Komponenten durch Zusatz von d-Campher- β -sulfosäure (4,3 g) zu einer Lsg. der α -Base (5,1 g) in A. (60 cem), wodurch sich zuerst das Salz der l-Base ausscheidet, das durch Einengen der Lsg. noch vermehrt wird. Durch Zusatz von NH₃ wird aus der Endlauge eine Base gefällt, die in A. mit äquivalenter Menge l-Camphersulfosäure das Salz der d-Base gibt. Drehvermögen der beiden Salze in A. $[\alpha]_{5791}^{20} - 47,2^\circ$, $[\alpha]_{5791}^{20} + 46,6^\circ$. Salz der l-Base, C₂₀H₂₄O₄N₂S, farblose Nadeln aus A., F. 245 bis 252°. — 1,2,3-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, C₂₀H₁₈N₂, aus dem d-Campher-sulfosäuresalz, aus A. monokline Krystalle, F. 135–135,5°. Drehvermögen in A. bei 20° (c = 0,799) $[\alpha]_{5461} - 54,6^\circ$, $[\alpha]_{5791} - 44,4^\circ$, $[\alpha]_{5892} - 40,8^\circ$. — d-2,3-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, C₂₀H₁₈N₂, aus dem l-Camphersulfosäuresalz, F. 135–135,5°. Drehvermögen in A. (20°) (c = 0,416) $[\alpha]_{5461} + 54,4^\circ$, $[\alpha]_{5791} + 43,8^\circ$, $[\alpha]_{5893} + 42,3^\circ$. Die enantiomorphen Formen der beiden opt. Antipoden werden durch 2 Figuren u. die Messungen in einer Tabelle wiedergegeben. — Diacetylderiv. der opt.-akt. Basen, C₂₄H₂₂O₂N₂, aus A. farblose Nadeln, F. 190–191°, von entgegengesetztem Drehvermögen als die Basen, aus denen sie hergestellt wurden. l-, (c = 0,423), $[\alpha]_{5461}^{20} + 44,4^\circ$; d-, (c = 0,341), $[\alpha]_{5461}^{20} - 44,7^\circ$. — rac. 2,3-Diphenyltetrahydrochinoxalin aus gleichen Gewichtsmengen der opt.-akt. Basen in A. u. Verdampfen der Lsg. unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temp., farblose Platten, F. 106°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1570–75. London, Univ.) BOCK.

José Giral Peréira, Neue unlösliche organische Nitrate. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. bringt eine Aufzählung der bekannten unl. organ. Nitrate, aus deren Konst. er

folgende Merkmale herausgreift. Alle Verbb. enthalten mehrere N-Atome. Diese sind als Amido-, Amino- oder Iminogruppe mit H, Alkyl oder Aryl verbunden oder als Heteroringglieder (Triazol, Diazin, Chinolin etc.) vorhanden. Irgendeines von ihnen ist doppelt an C gebunden. Vf. bringt weiterhin eine Anzahl neue Fällungsmittel teils für HNO_3 , teils für NO_2 , teils für beides.

p-Dianisylphenetylguanidin (Aconin), $(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2 : \text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$; weißer Nd. mit freier HNO_3 , sowie mit Alkalinitrat l. in der Hitze. Durch freie HNO_3 entsteht eine Farbenänderung über gelbrot in schwarz. HCl hindert die Fällung nicht. — Dicyandiamidin; die wss. mit HCl angesäuerte Lsg. gibt mit freier HNO_3 einen starken weißen Nd., l. in der Hitze. In der Kälte ist das Nitrat praktisch unl. in W. Alkalien u. HCl hindern die Fällung nicht. Nitrate geben keinen Nd. — *O*-Aethyl-[cupreindihydrid]-chlorhydrat (Optochinchlorhydrat), ll. in W. Die Lsg. gibt mit KNO_3 einen Nd., l. in der Hitze, sowie bei Anwesenheit von Säuren, ausgenommen HNO_3 , in der Kälte. Alkalien geben ebenfalls Ndd., die im Überschuß wieder l. sind. — Papaverin- u. Hydrastinchlorhydrat. Ähnlich wie vorstehende. — Vf. sucht dann Zusammenhänge zwischen Struktur u. Nitratfällungsvermögen aufzudecken. (Anales soc. espanola Fis. Quim. [2] 20. 84–92. 1922. Madrid)

SCHMELKES.

Heinrich Schulze, mitbearbeitet von Fritz Ulfert, Zur Kenntnis des Lappaconitins. In Aconitum septentrionale fand ROSENDAHL (Arbeiten des Pharmakolog. Instituts Dorpat XI–XII. 1895) 3 Alkaloide auf: Lappaconitin, Septentrionalin u. Cynoconitin; er gab ersterem die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{O}_8\text{N}_2$. Die Vf. ändern sie in $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_2$ um. Das Alkaloid enthält 2 Methoxygruppen u. 1 Methylindigruppe. — Spaltung mit NaOH liefert gut definierte Prodd.: Lappaconin, $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{N}$, Anthranilsäure u. Essigsäure. Beim Erhitzen von Lappaconin mit 10%ig. H_2SO_4 unter Durchleiten von Wasserdampf konnte im Destillat Essigsäure nachgewiesen werden; aus der sauren Lsg. wurde ein Alkaloid $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_7\text{N}$, Pikrolappaconitin, gewonnen. — Das Lappaconitin hält in mancher Beziehung die Mitte zwischen den Alkaloiden von Aconitum Lycoctonum u. denen der übrigen Aconitalkaloide, unterscheidet sich aber dadurch, daß es nur 2 Methoxygruppen enthält, gegen 4 bei allen genauer bekannten Aconitalkaloiden. Den übrigen, die mit Ausnahme des Lycaconitins bei

Stammpflanze	Alkaloid	Säuren	Basen
Aconitum Napellus L.	Aconitin $\text{C}_{24}\text{H}_{47(45)}\text{O}_{11}\text{N}$	Essigsäure Benzoessäure	Aconin $\text{C}_{23}\text{H}_{41(39)}\text{O}_9\text{N}$
Aconitum Fisheri Kusauzknollen von Hokkaido	Jesaconitin $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{O}_{12}\text{N}$	Anissäure Benzoessäure	Aconin $\text{C}_{23}\text{H}_{41(39)}\text{O}_9\text{N}$
Aconitum Fisheri? Kusauzknollen von Hondo	Japaconitin $\text{C}_{34}\text{H}_{47(45)}\text{O}_{11}\text{N}$	Essigsäure Benzoessäure	Japaconin $\text{C}_{25}\text{H}_{41(39)}\text{O}_9\text{N}$
Aconitum ferox	Pseudaconitin $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_{12}\text{N}$	Essigsäure Veratrumsäure	Pseudaconin $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_8\text{N}$
Aconitum chamanthum Stapf	Indaconitin $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{O}_{16}\text{N}$	Essigsäure Benzoessäure	Pseudaconin $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_8\text{N}$
Aconitum spicatum Brühl	Bikhaconitin $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{O}_{11}\text{N}$	Essigsäure, Veratrumsäure	Bikhaconin $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_7\text{N}$
Aconitum Lycoctonum L.	Lycaconitin $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_{10}\text{N}_2$ Myoconitin $(\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{N}_2)_2$	Lycoctoninsäure	Lycoctonin $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{N}$
Aconitum septentrionale Koelle	Lappaconitin $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_2$		Essigsäure, Anthranilsäure

der Hydrolyse 2 einbasische Säuren liefern, schließt sich Lappaconitin an, da es ebenfalls 2 solche Säuren (Essig- u. Anthranilsäure) liefert. Die Alkaloide von Aconitum Lycoctonum liefern Succinanil-o-carbonsäure, also ebenfalls ein Anthranilsäurederiv. — Die genauer bekannten Aconitalkaloide sind mit ihren Stammpflanzen u. Spaltungsprodd. in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die schon von ROSENDAHL geäußerte Ansicht, daß Aconitum septentrionale eine von A. Lycoctonum verschiedene Art sei, wurde durch den Vergleich der Alkaloide bestätigt, da sich sowohl die sauren, als die alkaloid. Spaltungsprodd. deutlich verschieden erweisen. — Besprochen werden noch: Darst. der Rohbasen von Lappaconitin, Spaltung desselben mit NaOH, Lappaconin, Salze des letzteren mit HCl u. HBr, Lappaconinaurichlorid, $C_{23}H_{31}O_6N \cdot HAuCl_4$, Spaltung des Lappaconitins mit verd. H_2SO_4 , Pikrolappaconitin u. Pikrolappaconitinplatinchlorid, $C_{39}H_{41}O_6N_2 \cdot H_2PtCl_6$. (Arch. der Pharm. 260. 230—43. 1922. Halle.) DIETZE.

Karl Freudenberg und Ludwig Purrmann, *Raumisomere Catechine, III.* (15. Mitt. über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.) (12. Mitt. vgl. LIEBIGS Ann. 429. 284; C. 1923. I. 544. Raumisomere Catech. II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1734; C. 1922. III. 921.) l-Catechin ließ sich neuerdings aus dem Catechinalgemisch des Pegu-Catechus (Aca-Catechin) isolieren u. als Antipode des d-Catechins charakterisieren. d-Catechin liefert bei der Umlagerung durch Erhitzen mit W. auf $110-125^\circ$ d,l-Catechin, d- u. d,l-Epicatechin. Das so gewonnene d-Epicatechin vereinigt sich mit dem l-Epicatechin aus Aca-Catechin zu dem ebenfalls darin aufgefundenen d,l-Epicatechin. Die Existenz zweier Reihen von Catechinen ist somit sichergestellt; die Ursache der Isomerie ist nach eingehender Diskussion der Möglichkeiten höchstwahrscheinlich Stereoisomerie an 2 a. C-Atomen. Mit Aca-Catechin völlig identische Mischungen erhält man durch Umlagerung von l-Catechin; die Entstehung des Acacatechins aus l-Catechin beim Auskochen des Acaciaholzes wird dadurch sehr wahrscheinlich. Dagegen enthält Gambircatechin ganz überwiegend d-Catechin. Von zwei indischen Acacatechinen — offenbar bei der Eindickung der Acaciaextrakte abgeschiedenen Krystallisaten — bestand eines fast ausschließlich aus d,l-Catechin, das andere zu gleichen Teilen aus l- u. d,l-Catechin.

Experimenteller Teil. Isolierung der Catechine aus Acaciacatechu: aus einer Lsg. von 500 g Ätherextrakt (aus 8 kg Pegucatechu) in 3 l W. krystallisiert die Hauptmenge als viel l- u. d,l-Catechin neben wenig l- u. d,l-Epicatechin enthaltendes Gemisch. Bei erneuter Krystallisation aus 4,5 l W. bleiben die Epicatechine in den Mutterlauge, die, im Vakuum auf 750 ccm eingengt, Krystalle von $[\alpha] = -30^\circ$ in A. geben. Durch Extraktion der eingengten Mutterlauge mit Ä., der wesentlich alkohol-inakt. Bestandteile aufnimmt, u. Umkrystallisieren aus W. wurde schließlich reines l-Epicatechin, $[\alpha]_{H_g}$ gelb $= -69^\circ$ in A., abgetrennt. Das in Begleitung des l-Epicatechins auftretende d,l-Epicatechin bildet dicke Prismen, die von l- u. d,l-Catechin durch Schlämmen getrennt u. aus W. umkrystallisiert werden. l- u. d,l-Catechin lassen sich durch Krystallisation aus W., in dem die l-Verb. leichter l. ist, trennen. — 100 g wasserhaltiges d-Catechin gaben bei $9\frac{1}{2}$ std. Erhitzen mit 300 ccm W. auf 125° 10 g d,l-Catechin, 1,5 g d,l-Epicatechin u. 2 g d-Epicatechin. — *Monoacetyl-d-catechin*, $C_{17}H_{18}O_7$. Nach später zu beschreibendem Verf. gewonnen. — *l-Catechin*, $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$. F. wasserhaltig $93-97^\circ$, wasserfrei $174-175^\circ$. In A. inakt.; $[\alpha]_{H_g}$ gelb in 50% ig. Aceton $= -16,7$ bezw. $15,9^\circ$ (0,2576 g in 7,389 g). — *Pentaacetyl-l-catechin*. F. 132° . $[\alpha]_{H_g}$ gelb $= -39,4^\circ$ (0,256 g in 11,99 g C_2Cl_4 -Lsg.). — *Tetramethyl-l-catechin*. Aus Catechin oder seinem Pentaacetat in CH_3OH durch Dimethylsulfat u. 50% ig. KOH F. $142-143^\circ$. $[\alpha]_{H_g}$ gelb $= +12^\circ \pm 2^\circ$ (0,1708 g in 7,51 g C_2Cl_4 -Lsg.) — *d,l-Catechin*, $C_{15}H_{14}O_6 + 3H_2O$. Farblose Nadeln, F. nach Sintern unter Zers. $214-216^\circ$. F. des *Pentaacetats* 166° . — *l-Epicatechin*, $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$. Sandiges, schweres

Krystallpulver, in W. schwerer als die anderen Formen l, F. unter Zers. 245° (korr.). $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb = -68° (0,2094 g in 8,747 g alkoh. Lsg.), -60° (0,292 g in 6,812 g Lsg. in 50% ig. Aceton). — *Pentaacetyl-l-epicatechin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$. Nadeln, F. 153–154°. $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb = -15 bezw. $14,5^\circ$ (0,2498 g in 11,78 g C_2Cl_4 -Lsg.). — *Tetramethyl-l-epicatechin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Prismen aus CH_3OH , F. 153–154°. $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb = $-61,5$ bezw. $60,9^\circ$ (0,2418 g in 11,496 g C_2Cl_4 -Lsg.) — *d-Epicatechin*. Gleich der l-Form. F. 245° (Zers.). $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb = $+69^\circ$ (0,1382 g in 8,4348 g alkoh. Lsg.). — *Pentaacetyl-d-epicatechin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{11} + 4\text{H}_2\text{O}$. F. 153°. $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb = $+16^\circ$ (0,2163 g in 10,89 g C_2Cl_4 -Lsg.). — *Tetramethyl-d-epicatechin*. F. 153°. $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb = $+60,9^\circ$ (0,0855 g in 10,84 g C_2Cl_4 -Lsg.). — *d,l-Epicatechin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Krystallisiert in Platten mit $4\text{H}_2\text{O}$ oder oberhalb 50° in Nadelchen mit wechselndem W.-Gehalt. F. wasserfrei 229–232°. — *Pentaacetyl-d,l-epicatechin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$. F. 167°. — Anwesenheit von l- oder d,l-Catechin bewirkt eine Erhöhung der Drehung beim l-Epicatechin: 0,1098 g l-Epicatechin + 0,1113 g l-Catechin in 6,857 g alkoh. Lsg. drehen $-38,0^\circ$, ber. für l-Epicatechin allein $-34,28^\circ$. d-Catechin wird durch Anwesenheit der Epiformen nicht beeinflusst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1185–94. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

Georg Barkan, *Zur Frage der Reversibilität der Fibringerinnung*. An Hand von Flockungsverss. wird der Nachweis geführt, daß sich *Fibrin* in 0,1-n. NaOH u. HCl bei Zimmertemp. nicht ohne Denaturierung löst. In verdünnterem Alkali (0,02% ig. NaOH) kann Fibrin anscheinend weniger verändert zur Lsg. gebracht werden. Die Unwirksamkeit von eiweißarmem Thrombin solchen Lsgg. gegenüber u. ihre hohe Salzkempfindlichkeit unterscheidet sie grundsätzlich von fibrinogenhaltigen Fll. — Die morpholog. u. färber. Ähnlichkeit der durch Serumeinfluß erhaltenen Gerinnsel mit Fibrin kann nicht als für die Identität beweisend angesprochen werden. Der Nachweis der Reversibilität der Fibringerinnung (vgl. HEKMA, Biochem. Ztschr. 63. 219; C. 1914. II. 247) ist daher nicht erbracht. (Biochem. Ztschr. 136. 411–27. Würzburg, Univ.)

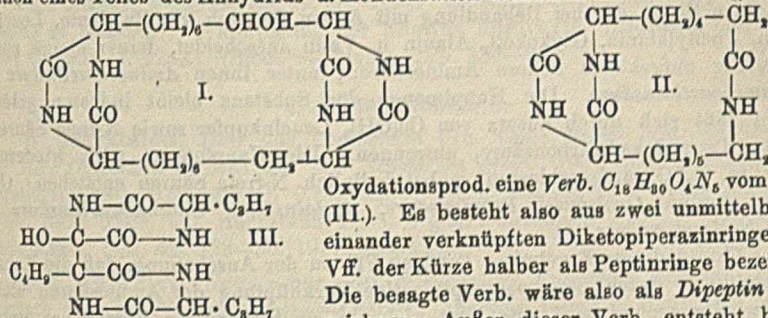
OHLE.

M. A. Rakusin, *Über die Gewinnung und Eigenschaften von Ovokeratin*. Aus Hühnereibäutchen durch Maceration in Pepsinsalzsäure, verd. NaOH u. verd. Eg gewonnenes *Ovokeratin* (graugelbes Pulver) ist linksdrehend u. gibt alle Farbenrk der Proteine mit Ausnahme der Liebermannschen. Es enthält 2,30% S. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49, 159–64. 1917. Chem. Lab. d. Ges. „Masut.“ Petrograd.) БИК.

W. S. Ssodikow, *Autoklavenhydrolyse der Eiweißstoffe mit Hilfe von Kohlen-säure und Oxalsäure*. *Keratin* u. *Eialbumin* werden bereits durch Erhitzen mit W. im Autoklaven bei 180° hydrolysiert, wobei sich beträchtliche Mengen CO_2 bilden, die die Hydrolyse beschleunigen. Dadurch, daß der Prozeß von Anfang an unter CO_2 -Druck ausgeführt wurde, erzielte man keine wesentliche Verbesserung. — Viel schneller verläuft der Abbau der Gelatine durch Oxalsäure unter Druck, die dabei in CO_2 u. HCOOH zerfällt. Aminosäuren entstehen dabei nicht. Bei möglichst milden Reaktionsbedingungen erhält man einen Syrup, der fast vollständig in A. l. ist. Je höher die Temp. u. je länger die Versuchsdauer, u. je mehr Oxalsäure angewendet wird, um so mehr nimmt die in A. unl. Fraktion der Reaktionsprodd. zu. — Auch *Casein* wird unter den gleichen Bedingungen zu syrupösen OH. aufgespalten, die in A. l. sind. (Biochem. Ztschr. 136. 238–40. Moskau, Univ.) OH.

W. S. Ssodikow und N. D. Zelinsky, *Über Produkte der katalytischen Spaltung von Eiweißstoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) *Keratin* in Form von Gänsefedern wurde mit 1% ig. HCl 6 Stdn. im Autoklaven bei 180° erhitzt, wobei das ganze Material in Lsg. geht. Die Reaktionsfl. gibt keine Biuretreaktr. mehr. Die Fl. wurde nun nacheinander mit verschiedenen Lösungsm. extrahiert (wie aus dem Text ersichtlich), an die sie etwa 50% der zerlegten Substanz abgibt. Der Ätherextrakt enthält keine Aminosäuren. Aus ihm wurden folgende Anhydride isoliert: Ein *Leucylvalinanhydrid* vom

F. 272°, ident. mit dem synthet. Prod.; 2 Isomere desselben vom F. 261 u. 249°; *Phenylglycylglycinanhydrid* vom F. 268°; *Leucylprolinanhydrid* vom F. 230°; *Leucylbutalaninanhydrid* vom F. 287°, *Anhydrid* $C_{11}H_{17}N_3O_5$ vom F. 269° (wahrscheinlich Methylprolylprolinanhydrid); *Anhydrid* $C_{23}H_{36}N_4O_6$ (I.) vom F. 219°, das aus den Säuren $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ u. $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH \cdot (OH) \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ zusammengesetzt ist. Schließlich ein *Anhydrid* $C_{16}H_{21}N_3O_5$ (II.) vom F. 204°, aus den Säuren $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$ u. $NH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Nach der Abscheidung dieser Verb. verbleibt ein Sirup, der keine Aminosäuren enthält, der aber nach 8-std. Kochen mit konz. HCl zum Teil zerfällt u. dann *Leucin*, *Alanin* u. einen Millonkörper liefert, der jedoch kein Tyrosin ist. Die Anhydride sind also sehr schwer angreifbar. — Das *Leucylvalinanhydrid* vom F. 249° zerfällt mit konz. HCl bei 95° nach 18 Stdn. in *Leucin* u. *Valin*. Bei Behandlung mit konz. HCl bei 18° erhält man unter Oxydation eines Teiles des Anhydrids u. Kondensation desselben mit dem neu gebildeten



Oxydationsprod. eine Verb. $C_{18}H_{30}O_4N_6$ vom F. 286° (III.). Es besteht also aus zwei unmittelbar miteinander verknüpften Diketopiperazinringen, die Vff. der Kürze halber als Peptinringe bezeichnen. Die besagte Verb. wäre also als *Dipeptin* zu bezeichnen. Außer dieser Verb. entsteht bei der

partiellen Hydrolyse des *Leucylvalinanhydrids* *Valin* u. eine geringe Menge von *Diaminotrioxypelargonsäure*, aber kein *Leucin*. Die partielle Hydrolyse verläuft also wesentlich anders als die totale Hydrolyse. Ferner besagt das V. von Diaminopolyoxysäuren im Hydrolysat nichts über ihr V. im Eiweißmol.

Aus dem Essigesterextrakt scheidet sich *Phenylalanylglycinanhydrid* krystallin. ab; ferner sind darin enthalten *Tyrosin*, *Alanin*, *Valin* u. *Leucin*, nach deren Entfernung ein Sirup hinterbleibt, der durch 12-std. Kochen mit konz. HCl unter partiellem Zerfall der Anhydride *Phenylldiaminobuttersäure*, *Diaminotridekacarbonsäure*, $\text{CH}_2[(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}]_3$, *Phenylalanin*, die obengenannten Aminosäuren u. eine Reihe noch nicht aufgeklärter Aminosäuren liefert. Aus dem noch unangegriffen gebliebenen Anteil des Anhydridsirups konnte durch Wiederholung der Hydrolyse noch *Tridekadicarbonsäure* gewonnen werden. — Aus dem Chloroformextrakt schied sich nur *Phenylalanylglycin* krystallin. ab. Aminosäuren sind nicht darin vertreten. Die Chlf.-Lsg. wurde dann mit W. ausgeschüttelt. Der in W. l. Anteil besteht aus *Leucylalaninanhydrid*, *Leucylglycinanhydrid* u. anderen sirupösen Prodd., die bei weiterer Hydrolyse *Alanin*, *Valin*, *Butalanin* u. *Leucin* liefern. Aus dem in W. unl. Anteil konnte ein *Oxyprolylbutalaninanhydrid* vom F. 223° u. ein *Anhydrid* $C_{14}H_{20}N_4O_6$ vom F. 252° isoliert werden. Letzteres besteht aus *Diaminododekadicarbonsäure* u. *Diaminododekaoxydicarbonsäure*, die analog (I.) zusammengefügt sind. Die sirupösen Prodd. dieser Fraktion liefern bei fortgesetzter Hydrolyse *Leucin*, *Valin*, *Prolin*, *Serin* u. eine Anzahl noch nicht aufgeklärter Aminosäuren.

Der *amylalkoh. Extrakt* (Sirup) wird ebenfalls durch Behandlung mit W. in 2 Teile geteilt, von denen die in W. l. Portion *Tyrosin*, *Butalanin*, einige N-haltige u. N-freie Säuren, welche grüne Cu-Salze mit einem Cu-Gehalt von 2,5, 3,5 u. 6,3% geben, also ein ziemlich hohes Mol.-Gew. besitzen müssen u. einen aminosäurefreien Sirup liefern. Dieser spaltet nach 18-std. Kochen mit 25%ig. H_2SO_4

Phenylalanylglycinanhydrid u. *Leucylvalinanhydrid*, ferner Leucin, Valin, Butalanin, Glykokoll, Prolin, eine Anzahl noch unbekannter Diamino- bzw. Oxyaminosäuren, die grüne Cu-Salze geben, *Bernsteinsäure*, *Suberinsäure* u. *Dodekadicarbonsäure* ab. Außerdem verbleibt noch ein aminosäurefreier Sirup, der wiederum mit 20%ig. H_2SO_4 hydrolysiert wird u. dabei *Aminoundekadicarbonsäure*, *Aminothioessigsäure* u. eine Anzahl N-freier Säuren lieferte. Der in W. l. Anteil der Amylalkoholfraction besteht also aus sehr komplexen Anhydriden, die nur schwer von sd. Säuren aufgespalten werden. Der in W. unl. Teil der Amylalkoholfraction enthält viel N u. S, doch ließen sich keine einheitlichen Substanzen daraus abscheiden. Auch nach seiner Hydrolyse mit konz. HCl oder 25%ig. H_2SO_4 konnten außer Thioessigsäure u. Spuren von Buttersäure u. Valeriansäure keine neuen Bestandteile gefaßt werden.

Die nach den verschiedenen Extraktionen mit den im vorstehenden genannten Lösungsm. zurückgebliebene Reaktionsfl. gibt nach Entfernung der HCl u. Einengen einen Sirup, der bei Behandlung mit A. ein Gemisch von Butalanin, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Glykokoll, Alanin u. Valin ausscheidet, ferner einige noch nicht völlig aufgeklärte höhere Aminosäuren, unter ihnen *Aminosuberinsäure* u. *Oxydiaminoazelainsäure*. Die Hauptmenge der Substanz bleibt indessen gelöst. Aus ihr läßt sich durch Zusatz von $Cu(OH)_2$, Leucinkupfer sowie N-freie Säuren, darunter Tetraedekadicarbonsäure, abtrennen. Die Hauptmenge wird wiederum mit 25%ig. H_2SO_4 aufgeschlossen, wobei lediglich N-freie Säuren entstehen. Gewonnen wurden *Oxalsäure*, *Propionsäure*, *Azelainsäure*, *Undekadicarbonsäure* u. *Heptadecadicarbonsäure*.

Auf Grund dieser Ergebnisse kommen Vff. zu der Anschauung, daß die Konst. des Eiweißmol. durch eine polypeptidartige Verknüpfung der Aminosäuren nicht richtig wiedergegeben wird. Es liegt vielmehr ein System von Ringen vor, unter denen die Peptinringe eine dominierende Stellung einnehmen u. durch lange CH_2 -Ketten zusammengehalten werden. Für diese Systeme schlagen Vff. den Namen Polypeptine vor. Der H der CH_2 -Ketten kann durch OH- bzw. NH_2 -Gruppen substituiert werden oder durch neue Peptin- bzw. Polypeptinreste. An die Seitenketten können sich Benzol-, Pyrrolidin-, Imidazol-, Indol- u. andersartige Ringe anschließen. (Biochem. Ztschr. 136. 241—49. Moskau, Univ.) OHLE.

M. Rakusin und Ek. Braudo, *Zur Frage über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Chondrins und der Chondroitinschwefelsäure*. Der nicht vom $Al(OH)_3$ adsorbierte Teil einer opaleszierenden Chondrinlg. zeigt keine den Proteinen eigenen Farbenrkk., reagiert mit $BaCl_2$ u. dreht die Polarisationssebene zur Linken. Er enthält also *Chondroitinschwefelsäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 200—7. 1917. Chem. Lab. d. Ges. „Masut“. Petrograd.) BIKERMAN.

E. Biochemie.

Philipp Ellinger und Max Landsberger, *Über den Mechanismus der katalytischen Komponente der Zellatmung und ihre Beeinflussung durch Röntgenstrahlen. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Angriffspunktes der biologischen Röntgenwirkung*. Es wurde die Beeinflussbarkeit katalyt. Prozesse durch Röntgenstrahlen untersucht. Als Rkk. dienten 1. die Entfärbung von *Triphenylmethanfarbstoffen* durch akt. O, unter Zusatz von Metallsalzen als Katalysatoren u. 2. die Verbrennung von *Aminsäuren* an Tierkohle unter Best. der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung des O_2 -Verbrauchs am Barcroft'schen Manometer. Katalyt. wirksam sind: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, schwächer Cs, Rb, K, Ni, Li, Cu, Ag, Au, ganz schwach Mg u. Mn. Völlig unwirksam sind: Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Zn, Pb, Bi, Th u. U. Der katalyt. Prozeß ist sehr erheblich abhängig von der $[H^+]$, der Reaktionsverlauf wird durch einen Überschuß von Hydroxylionen enorm beschleunigt. Ferner zeigte

sich, daß, je größer die molaren Konz. der angewandten Puffergemische (Phosphate oder Acetate), desto langsamer der Reaktionsverlauf ist. Bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sowohl von Farbstoff + H_2O_2 + Katalysator wie auch von Farbstoff + Katalysator fand sich bei allen untersuchten Katalysatoren eine Einw., Förderung oder Hemmung auf den Reaktionsverlauf. Bei Bestrahlung des Katalysators allein konnte eine Einw. nur bei Fe u. Pt, Cs u. Rb nachgewiesen werden. Die Förderung oder Hemmung ist abhängig von der Strahlendosis u. von der Pufferung des Milieus. Sie werden beschleunigt bei steigender $[H^+]$ u. beeinträchtigt durch zunehmende Pufferbreite. Die in Fe oder Pt-Salzen sowie in den Alkali-complexsalzen durch Bestrahlung hervorgerufene Veränderung überdauert die Bestrahlungszeit. Mit Röntgenstrahlen bestrahltes $FeCl_3$ beeinflusste die photograph. Platte, es besteht demnach eine echte Phosphoreszenz des $FeCl_3$ für Röntgenstrahlen. (Klin. Wehschr. 2. 966—68. Heidelberg, Pharmakolog. Inst.) FRANK.

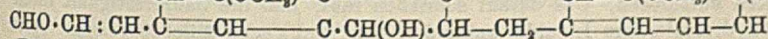
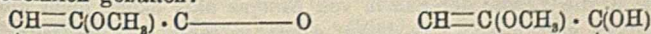
R. Beutner, Bemerkungen zu der Notiz Rohonyis über „Entstehung elektrischer Ströme in Geweben“. Widerlegung der Angriffe ROHONYIS. (Biochem. Ztschr. 132. 309; C. 1923. I. 1282.) (Biochem. Ztschr. 136. 485—86.) OHLE.

I. Pflanzenchemie.

W. Schkatelow, Über das Vorkommen von Kali-, Brom- und Jod-Salzen in der Alge *Cystoseira barbata* aus dem Schwarzen Meer. 100 g Asche enthalten (abgerundet) $CaSO_4$ 0,63, $MgSO_4$ 0,75, K_2SO_4 28,10, Na_2SO_4 1,33, $NaCl$ 26,05, NaJ 0,057, $NaBr$ 0,809, unl. Rückstand 41,33, organ. Substanzen 2,76%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 122—30. 1917. Charkow.) BIKERMAN.

N. D. Awerkiew, Untersuchung der Seaalgen des Russischen Reiches. Die an J reichste Alge ist *Phyllophora rubens* Grew. β -nervosa forma d. Hauk aus dem Gebiete Odessa-Sebastopol-Donaumündung, deren Asche bis 1,5% J enthält. Die Alge wächst in gewaltigen Mengen in der Tiefe von 6—66 Metern. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 175—83. 1917. Ekaterinoslaw.) BIKERMAN.

Peter Klason, Beitrag zur Kenntnis des Tannenholzlignins. V. (IV. vgl. Svensk Kem. Tidskr. 34. 4; C. 1922. III. 55.) Nach vollständiger Ausfällung des Acroleinlignins mit einem Naphthylaminsalz enthält die Mutterlauge die β -Lignosulfosäure, deren Ca-Salz ausgefällt wurde. Die Formel dieser Säure ist nach dem Analysenbefund $C_{19}H_{18}O_7$ u. nicht, wie der Vf. früher angab, $C_{19}H_{18}O_6$. Vielleicht ist das β -Lignin ein Kondensat von 1 Molekül Coniferylaldehyd mit 1 Molekül Kaffeesäure. Beim Schmelzen von β -lignosulfosäurem Kalk mit KOH wurde Protocatechusäure erhalten. Eine beträchtliche Menge $(CO_2H)_2$ entstand dabei anscheinend durch O_2 -Aufnahme aus der Luft. — Für das α -Lignin wird folgende Formel für wahrscheinlich gehalten:



Da die Möglichkeit besteht, daß das Acroleinlignin des Tannenholzes aus 2 Molekülen Coniferylaldehyd gebildet ist, versucht der Vf. die Synthese des Coniferylaldehyds durch Kondensation von Vanillin mit Acetaldehyd (PERKINS Rk), die nicht gelang. Im Verlauf der Verss. wurde ein Kondensationsprod. von Vanillin u. β -Naphthylamin erhalten, $C_{26}H_{23}(OCH_3)(OH)(CH : NC_{10}H_7)$, F. 238° (Zers.). Außerdem wurde eine Verb. $C_{30}H_{27}O_5N$ erhalten, die in bezug auf ihren Bau dem Acroleinlignin nahe steht u. vielleicht mit einer auch aus dem Acroleinlignin zu erhaltenden Substanz, *Hemiacroleinlignin* ident. ist. Auch durch langsame Oxydation von Coniferylalkohol konnte die gesuchte akt. Form des Coniferylaldehyds nicht erhalten werden.

Der Aufbau der Jahresringe scheint so vonstatten zu gehen, daß die Pflanze

mittels des Chlorophylls außer Zucker auch Coniferylalkohol bildet, welcher später mit Zucker zu Coniferin gebunden wird, das zugleich mit dem Zucker zum Cambium herunter wandert. Hier wird das Glucosid so gespalten, daß freier Coniferylalkohol entsteht, welcher von der Luft zum Aldehyd oxydiert wird, der sich seinerseits wieder zum Acroleinlignin kondensiert, worauf durch die Einw. des Protoplasmas im Cambium eine Verb. zwischen Cellulose u. Acrolein entsteht. — Aus Coniferylalkohol konnte anscheinend die Synthese von α - u. β Lignin durchgeführt werden u. die Synthese von α -Lignin auch aus Vanillin. (Svensk Kem. Tidskr. 34. 240—50. 1922. Stockholm.)

GÜNTHER.

A. I. Oparin, *Bestimmung von freien Aminogruppen in den Pflanzenglobulinen nach der Methode von van Slyke*. (Vgl. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem. 9. 196, 12. 275; C. 1911. II. 575, C. 1913. II. 1239.) Aus den Samen extrahierte kristallisierte Globuline enthalten folgende Mengen des Gesamt-N (I) u. des freien Amino-N (in Prozenten der trockenen Substanz): Gurke 18,11, 0,487; Hanf 18,7, 0,451; Wassermelone 18,52, 0,495; Baumwolle 19,75, 0,498; Melone 18,83, 0,505; Tannenbaum 18,73, 0,350; Kürbis 17,83, 0,474; Mohn 18,62, 0,462. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 266—71. 1917. Moskau.)

BIKERMANN.

M. B. Miller, *Alkaloidprüfung von Delphinium Andersonii Gray*. In mehreren Arten Delphinium hat man schon früher bestimmte Mengen Alkaloide gefunden; bei Delphinium Andersonii waren diese noch nicht bekannt. Die Pflanze kommt in Nevada reichlich vor. In den oberird. Teilen fand Vf. 1,64—1,90% Alkaloid, berechnet als *Delphinin*, $C_{31}H_{49}O_7N$. Zur Titration eignet sich Cochenille besser als Jodeosin oder Lackmoid. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 492—93. Nevada Agric. Exper. Stat.)

DIETZE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Masatoshi Kondo, *Über die Bildung des Mercaptans aus l-Cystin durch Bakterien*. Proteus vulgaris vermag in mineral. Nährslg. aus l-Cystin in Ggw. von Glucose, Milchsücker, Rohrzucker u. Glycerin Mercaptan zu bilden. Aus l-Cystin allein entsteht kein Mercaptan, nur H_2S . Auch auf Zusatz von Aminosäuren tritt keine Mercaptanentw. ein mit Ausnahme bei *Histidin*. Bei Verwendung von Colibacillen tritt die Mercaptanb. unter den obigen Bedingungen nicht immer ein, jedoch ist H_2S -Entw. stets zu verzeichnen. *Athylsulfid* scheinen beide Bakterienarten auch aus l-Cystin allein bilden zu können. (Biochem. Ztschr. 136. 198—202. Tokio, Kyoundo Hospital.)

OHLE.

J. Kořinek, *Über den Einfluß der pflanzlichen Lipasen auf das Mycobacterium tuberculosis poikilothermorum L. N.* Das Friedmannsche Mycobacterium wird in gekochtem W. bei 37° u. schwach saurer Rk. in 2—3 Wochen autolytisiert. Ricinuslipase u. die Lipase der Samen von *Sinapis alba* haben nicht die Fähigkeit, diese Bakterien aufzulösen, was darauf schließen läßt, daß die Säurefestigkeit nicht an leicht hydrolysierbare Lipoide gebunden ist. Schwache Milchsäurelsgg. verlangsamen den Autolysevorgang. 2%ig. Milchsäurelsgg. konservieren die Bakterien für eine lange Zeit. Der Verlust an Säurefestigkeit geht mit dem Verlust der Gramfärbbarkeit parallel. (Biochem. Ztschr. 136. 530—36. Prag, KARLS-UNIV.)

OHLE.

Naosaburo Katō, *Studien über den Einfluß des Glykokolls auf die Fermentwirkung eines Soja-Ureasepräparates*. I. Mitteilung. *Über die Beziehungen zwischen Harnstoffkonzentration und Ureasewirkung und den Einfluß des Glykokolls auf dieselben*. Da die Wirksamkeit der Urease selbst in ein u. demselben Präparat große Schwankungen aufweist, versucht Vf. zunächst die Ursachen derselben aufzudecken. Die Wirksamkeit eines Ureasepräparates ist abhängig von der Harnstoffkonz., u. zwar erreicht sie für eine bestimmte Menge eines bestimmten Ureasepräparates ein Optimum, dessen zugehörige Harnstoffkonz. als Äquivalentharnstoffkonz. (abgekürzt

Ä. H. K.) bezeichnet wird. Sie wird von Veränderungen der Temp. u. des Verdünnungsgrades während der Rk. nicht beeinflusst. Die NH_3 -Mengen, die bei verschiedenen Harnstoffkonz. entstehen, sind also bei demselben Ureasepräparat u. Anwendung der gleichen Menge desselben verschieden. Das Verhältnis: bei einer beliebigen Harnstoffkonz. gebildetes NH_3 / bei der Ä. H. K. gebildetes NH_3 nennt Vf. die „Gradation“ der Ureasewrkg., deren Größe von der Temp. abhängt. Bei Anwendung großer Mengen ein u. desselben Ureasepräparates ist die Ä. H. K. größer als bei kleinen Mengen desselben u. variiert bei verschiedenen Präparaten, auch wenn sie nach der gleichen Methode dargestellt worden sind. Ein drittes Charakteristikum eines Ureasepräparates ist die bei der Ä. H. K. entwickelte NH_3 -Menge. Bei der Zugabe von kleinen Mengen Glykokoll (doppelt soviel als Urease) u. niedriger Temp. (unter 35°) steigt die Ä. H. K., die NH_3 -Menge bei der Ä. H. K. bleibt fast konstant u. die Gradation wird bei Harnstoffkonz. $>$ Ä. H. K. höher, bei Harnstoffkonz. $<$ Ä. H. K. bleibt sie unverändert. Wird der gleiche Vers. bei 45° angesetzt, so steigt ebenfalls die Ä. H. K., desgleichen die NH_3 -Menge bei der Ä. H. K. u. die Gradation wird auch bei Harnstoffkonz. $<$ Ä. H. K. höher. — Bei Zusatz von größeren Glykokollmengen (Zehnfache der Ureasemenge) u. niedriger Temp. steigt die Ä. H. K., die NH_3 -Menge bei der Ä. H. K. bleibt konstant u. die Gradation wird oberhalb der Ä. H. K. höher, unterhalb derselben niedriger. Bei 45° hat man dasselbe Bild wie bei Zusatz kleiner Glykokollmengen. Die Verstärkung der Ureasewrkg. durch Zusatz von Glykokoll ist bei Harnstoffkonz. $<$ Ä. H. K. begrenzt. Der Unterschied zwischen der unter diesen Bedingungen entwickelten Wirksamkeit eines Ureasepräparates u. derjenigen ohne Glykokoll erzielten wird als der „Verstärkungsgrad durch Glykokollzusatz“ bezeichnet. — Die Ureaserk. verstärkende Wrkg. von Glykokoll erreicht erst nach einiger Zeit ihr Maximum u. ist abhängig von der Zeit, die nach der Mischung von Harnstoff u. Glykokoll bis zum Zusatz der Ureaselsg. verfließt, im Sinne einer Steigerung mit zunehmender Zeit. — Durch Behandlung eines Soja-Ureasepräparates mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ lassen sich 2 Fraktionen gewinnen, die beide für sich nur eine schwache Fermentwrkg. zeigen. Der eine Teil wird durch Glykokoll nicht aktiviert, wohl aber durch den zweiten Teil; dieser wird jedoch im Gegensatz zum ersten Teil auch durch Glykokoll aktiviert. — Wird eine Ureaselsg. längere Zeit im Eisschrank aufbewahrt, so büßt sie ihre Fermentwrkg. ein, verstärkt jedoch ein frisch vorbereitetes Präparat in demselben Maße wie Glykokoll. Auf Grund dieser Resultate kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Ureasepräparate außer dem eigentlichen Ferment noch eine bisher unbekannte Substanz (vertretbar durch Glykokoll) enthalten, die sich mit dem Harnstoff verbindet, u. daß nicht der Harnstoff als solcher, sondern lediglich in Form dieser Verb. von dem Ferment angegriffen wird. Aus dem wechselnden Mengenverhältnis dieser beiden Bestandteile würden sich dann die Schwankungen in der Wirksamkeit der Ureasepräparate leicht erklären lassen. (Biochem. Ztschr. 136. 498–529. Berlin, Städt. Krankenhaus „Am Urban.“) OHLE.

Wl. Butkewitsch, *Über die Bildung der Citronensäure in den Kulturen von Aspergillus niger und Penicillium glaucum auf Zucker.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 131. 338; C. 1923. I. 972.) Bei relativem N-Mangel u. Ggw. von CaCO_3 häuft sich in Kulturen von *Aspergillus niger* auf Zucker reichlich Citronensäure als Ca-Salz an u. zwar sowohl bei 14 – 17° als auch bei 24 – 26° schneller u. reichlicher als bei *Citromyces glaber* unter den gleichen Versuchsbedingungen. Ebenfalls ließ sich Oxalsäure nachweisen, deren Menge mit zunehmender Versuchsdauer ansteigt. Außerdem läßt sich aus dem Verbrauch des CaCO_3 die B. einer 3. Säure, deren Ca-Salz in W. l. ist, dessen Natur aber noch unaufgeklärt bleibt, erschließen. Sie nimmt anfangs zu, in späteren Perioden jedoch wieder ab, wird also augenscheinlich vom Pilz nach dem Verbrauch des Zuckers konsumiert. — Auch bei N-Über-

schuß produziert *Aspergillus niger* unter sonst gleichen Versuchsbedingungen Citronensäure, jedoch in geringerer Menge. — *Penicillium glaucum* bildet bei relativem N-Mangel u. Ggw. von CaCO_3 ebenfalls Citronensäure u. Oxalsäure, jedoch weniger als *Aspergillus niger*, was mit der stärker ausgesprochenen Fähigkeit des ersteren, diese Säuren zu CO_2 zu verbrennen, im Einklang steht. — In den Kulturen von *Aspergillus niger* auf Zucker bei relativem N-Mangel häuft sich die Citronensäure auch bei Abwesenheit von CaCO_3 in freiem Zustande an u. erreichte nach 35 Tagen bei 16—17° 4% der Kulturfl. bzw. 30% des verbrauchten Zuckers. Oxalsäure ließ sich unter diesen Bedingungen jedoch nicht nachweisen. — Die bisherige Einteilung der Pilze in 2 physiolog. Gruppen: Oxalsäurebildende u. Citronensäurebildende muß also aufgegeben werden. (Biochem. Ztschr. 136. 224 bis 237. Moskau, Landwirtschaftl. Akademie.)

OHLE.

W. Palladin† und S. Manskaja, *Die Entstehung der Peroxydase in den Pflanzen. Die Bedingungen, welche die Abspaltung der Peroxydase von den Protoplasten und ihr Übergang in den Zellsaft hervorrufen.* (Vgl. PALLADIN u. POPOFF, Biochem. Ztschr. 128. 487; C. 1922. III. 168.) Die Peroxydase ist in den Pflanzen nicht nur in freiem Zustand im Zellsaft enthalten, sondern auch mit verschiedenen Teilen des Protoplasts verbunden. Protoplasma u. Zellkern der im Wachstum befindlichen wie der ruhenden Organe geben die Farbenrkk. auf Peroxydase, in lebendem, plasmolysiertem Zustand als auch nach längerer Autolyse. Durch längere Einw. von CH_3OH auf die Pflanzengewebe werden die Peroxydaserkk. immer schwächer u. fallen schließlich ganz negativ aus. Augenscheinlich wird bei dieser Behandlung ein Stimulator oder Kof ferment der Peroxydase herausgelöst oder zerstört. — Die Aleuronschicht von Weizenkeimlingen, der aus Weizenmehl gewonnene Kleber, verholzte Hüllen, Cutikula u. Endodermis der Wurzeln von Iris geben alle gute Peroxydaserkk. Hüllen von reiner Zellmembran enthalten dagegen keine Peroxydase. — Während der Autolyse wird die Bindung des Ferments an die Protoplasten gelöst, ein Vorgang, der durch *Takadiastase* u. *Salze* gefördert, durch eine n-Lsg. von *Rohrzucker* dagegen verzögert wird. Die Salzwirkg. steigt in folgender Reihe an: NH_4Cl , NaCl , KNO_3 , KJ , NH_4 -Citrat u. -Oxalat, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die beiden letzten Salze nicht bei allen Pflanzen gleich stark wirksam sind. Die Entfernung des Ca begünstigt nur bei wenigen Pflanzen die Abspaltung der Peroxydase. Die Wirkg. der Salze nimmt mit steigender Konz. zu. — Während der Autolyse chromogener Pflanzen nimmt die Peroxydase ab, da sie zur Oxydation der Chromogene gebraucht wird. Auch dieser Prozeß wird durch Rohrzucker gehemmt. — Auf Grund dieser Ergebnisse kommen Vff. zu dem Schluß, daß die Fermente den Receptoren der Ehrlichschen Seitenkettentheorie gleichzusetzen sind. (Biochem. Ztschr. 135. 142—57. Pflanzenphysiol. Labor. der russ. Akad. d. Wiss.)

OHLE.

Julius Stoklasa, *Über den Einfluß des Schwefeldioxyds auf die Atmung der Phanerogamen.* (Unter Mitwirkg. von J. Sebor, V. Zdobnický u. V. Nekola.) (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 995; C. 1923. I. 774.) SO_2 verursacht sowohl eine Herabsetzung der CO_2 -Produktion als auch des Respirationsquotienten. Die bei verschiedenen SO_2 -Konz. erhaltenen Werte sind in einer Tabelle im Original gegeben. Die eintretende Verminderung der CO_2 -Dissimilation dürfte einerseits auf einer Vergiftung des Chlorophylls beruhen, andererseits auf einer Oxydation des SO_2 zu SO_3 , wodurch die $[\text{O}_2]$ in der Zelle u. damit ihr Oxydationspotential herabgedrückt wird. (Biochem. Ztschr. 136. 306—26. Prag, böhm. techn. Hochschule.)

OHLE.

Silvestr Prát, *Die Elektrolytaufnahme durch die Pflanze. I. Mitteilung. Die Resorption von Mineralstoffen durch die Wurzeln.* Versuche mit *Zea Mais*, *Pisum sativum* u. *Pharbitis hispida* ergaben, daß bei n. Wachstum der Pflanzen unter

konstanten Bedingungen die Gesamtkonz. der Nährlsg. stetig abnimmt. Diese Konz. würden durch Messung der elektr. Leitfähigkeit bestimmt. Die Resorption der Elektrolyte ist sehr wenig von der Transpiration abhängig, wird aber durch Intensität des Wachstums, u. zwar mehr durch die der oberird. Organe als die der Wurzeln, bedeutend beeinflusst. — Aus reinen $\frac{1}{100}$ -mol. KCl- u. NaCl-Lsgg. werden die Salze entsprechend der Quantität des aufgenommenen W. resorbiert, aus $\frac{1}{100}$ -mol. $MgCl_2$ - u. $CaCl_2$ -Lsgg. in geringerem Maße. (Biochem. Ztschr. 136. 366—76. Prag, Tschech. Univ.) OHLE.

Leo Bleyer, *Über die Trypaflavinaufnahme durch abgetötete Bakterien.* (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 98; C. 1923. II. 1016.) Erhitzte Bakterienaufschwemmungen zeigten in ihrer Trypaflavinaufnahme ein unregelmäßiges Verh., das auch bei ein u. derselben Bakterienart keine charakterist. Abweichungen erkennen ließ. Die beobachteten Schwankungen der Farbstoffaufnahme zeigen, daß die Anfärbung nicht allein vom Eintritt des Todes abhängt, sondern mit der Art u. dem jeweiligen Zustand des Protoplasmas zusammenhängen. — Durch Behandlung mit 50%ig. A. ließ sich die Färbbarkeit der Bakterien beträchtlich erhöhen. Chlf. u. Ac. wirken verschieden. — Ungewaschene Bakteriensuspensionen, die noch Nährbodenreste enthielten, zeigten eine stark erniedrigte Oberflächenspannung (stalagmomet. gemessen). Nach Waschen der Bakterien u. Suspension in reiner NaCl-Lsg. ergab sich in allen Fällen der Wasserwert. Bei Erhitzung dieser Suspensionen sank bei *Bact. coli*, *Vibrio Finkler* u. *Bac. Friedländer* die Oberflächenspannung mit steigender Temp., während sie bei *Staphylococcus albus*, *Bac. subtilis* sowie bei den ungewaschenen Bakteriensuspensionen gar nicht oder nur unbedeutend verändert wurde.

Die Bakterien des 1. Typus ergaben nach Waschung u. nochmaligem Aufschlemmen in NaCl-Lsg. wieder den Wasserwert, der sich beim 2. Erhitzen nur bei *Bact. coli* wiederum erniedrigte. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Erhitzen der Bakteriensuspensionen auf einer Auslaugung beruht. Eine konstante Beziehung zwischen Trypaflavinaufnahme u. Oberflächenspannung der Bakteriensuspensionen war nicht in allen Fällen zu erkennen. (Biochem. Ztschr. 136. 392—402. Berlin, Univ.) OHLE.

A. M. Nastjukow und N. S. Pjatnizki, *Über das koagulierende Enzym der Hefezellen.* Wss. Lsg. von Eigelb, nach M. M. NASTJUKOW („Wratsch“ 1893) hergestellt, wird durch *S. cerevisiae* u. *S. ellipsoideus* in 5 Tagen koaguliert. Der Saft der Hefen, auch gekocht, bewirkt eine Ausflockung nach 2—3 Stdn. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 183—86. 1917. Moskau.) BIKERMAN.

4. Tierphysiologie.

M. Dörle, *Über die Beeinflussung fermentativer Vorgänge durch Cholesterin* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 101; C. 1923. III. 508) Die Verdauungsfähigkeit des *Trypsins* wird erst durch hohen Cholesterinzusatz merklich gehemmt, *Pepsin* dagegen schon durch geringere. *Rohrzuckerspaltung* durch *Invertin* leidet auch durch erhebliche Cholesterinmengen nicht stark. Hier wie auch gegen HATA-sches *Pferdeleber-* u. *proteolyt. Leukocytenferment* verhält sich Cholesterin wie das negative Adsorbens *Kaolin*. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 406—10. Freiburg i.Br., Med. Polikl.) WOLFF.

I. A. Smorodinzew, *Über Hystozym.* I. u. II. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 156—82. 1919. — C. 1923. I. 976.) BIKERMAN.

John H. Northrop und Raymond G. Hussey, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Trypsin und Pepsin.* (Vgl. Journ. gen. Physiol. 4. 487; C. 1922. III. 787.) Die früher angewendeten Methoden zur Verfolgung des Eiweißabbaus (Gelatine) versagen, wenn man die Wrkg. proteolyt. Fermente in gepufferten Lsgg.

untersucht. In solchen Fällen kann man nun die Viscositätsänderungen der Gelatine-lsg., von denen der Abbau des Proteins begleitet ist, als Maßstab für die Wirksamkeit des Ferments anlegen. Unter Berücksichtigung der Forschungsergebnisse von LOEB wurden die Bestst. mit 3%ig. Gelatinelsgg. bei einer $[H^+]$ von $pH = 7,4$ ausgeführt unter Verwendung von 0,1 mol. Na_2HPO_4 u. 0,1 mol. H_2PO_4 . Versuchstemp. 34°. Zunächst wird die Viscosität der Gelatinelsg. u. diejenige der durch Trypsin vollständig verdauten Gelatine, kontrolliert durch Formoltitration, durch die Ausflußgeschwindigkeit von 5 ccm Fl. gemessen. Als Maßstab für die Wirksamkeit des Fermentes dienen die reziproken Werte derjenigen Zeiten, die zur Erzielung einer Viscositätsänderung von 20% der gesamten Viscositätsabnahme erforderlich sind. Die mit verschiedenen Trypsinverd. (1:2:3:4) erhaltenen Ergebnisse werden graph. dargestellt und die erhaltenen Kurven als Standard für die Auswertung der weiteren Verss. (vgl. folgendes Ref.) zugrundegelegt. Der Fehler der Methode beträgt ca. 5%. —

Die Methode ist auch zur Best. der Wirksamkeit von *Pepsin* geeignet. Der durch die Viscositätsmessungen ermittelte Reaktionsverlauf der fermentativen Gelatinehydrolyse ist nicht monomolekular u. nicht ident. mit dem für die spontane Gelatinehydrolyse von SCHROEDER (Ztschr. f. physik. Ch. 45. 75; C. 1903. II. 795) gefundenen. — Die mit dieser Methode gewonnenen Ergebnisse sind ferner nicht vergleichbar mit denen, die durch Messung der Leitfähigkeitsänderungen früher erhalten worden sind. (Journ. Gen. Physiol. 5. 353—58. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

Raymond G. Hussey und John H. Northrop, *Studien über das Gleichgewicht zwischen dem sogenannten „Antitrypsin“ des Blutes und Trypsin*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 353; vorst. Ref.) Nach HEDIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 497; C. 1907. I. 830) soll die Rk. zwischen Antitrypsin und Trypsin ein Adsorptionsvorgang sein. Mit der in vorst. Arbeit beschriebenen Methode untersuchen Vff. den Einfluß von Kaninchenblutplasma auf die Wirksamkeit des Trypsins. Das Plasma wurde in einer Verd. von 1:10 oder 1:20 angewendet, das Trypsin in einer Verd. von 2:25. (Über die Herst. der Fermentlsgg. vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 245; C. 1922. I. 765.) Es zeigte sich, daß verschiedene Plasmaproben die gleiche Verzögerung der Gelatine-Trypsin-Hydrolyse hervorriefen, ferner daß diese Verzögerung unabhängig ist 1. von der Reihenfolge, in der die Komponenten des Systems Gelatine, Trypsin, Antitrypsin miteinander gemischt werden, und 2. von der Zeit, die nach der Mischung von Trypsin und Antitrypsin bis zum Zusatz zur Gelatinelsg. verstreicht. Daraus folgt, daß sich das Gleichgewicht zwischen Trypsin, Antitrypsin und ihrer Verb. momentan einstellt. — Fügt man zu konstanten Mengen Trypsin steigende Mengen Antitrypsin, so ist die durch kleine Gaben des letzteren bewirkte Verzögerung der Gelatinehydrolyse verhältnismäßig größer, als die durch große Portionen erzielte. Fügt man umgekehrt zu konstanten Plasmamengen steigende Mengen von Trypsin, so wächst die prozentuale Inaktivierung des Ferments mit abnehmenden Trypsindosen. Durch Verd. einer Mischung von Trypsin und Antitrypsin nimmt das akt. Trypsin nicht in dem Maße ab wie die totale Trypsinmenge. Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, daß Trypsin u. Antitrypsin eine leicht dissoziierende chem. Verb. eingehen, daß sich das Gleichgewicht zwischen den 3 Komponenten augenblicklich einstellt und daß die Rk. leicht reversibel ist. — Unter der Voraussetzung, daß 1 Mol. Trypsin mit 1 Mol. Antitrypsin reagiert, versuchen Vff. nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtsbedingungen zu berechnen. Bedeutet E die totale Trypsinmenge (als Trypsineinheit wurde diejenige Menge gewählt, welche die 20%ig. Viscositätsänderung in 1 Stde. hervorruft), Q die Menge des freien Trypsins, I die Antitrypsineinheiten in P ccm Plasma, so besteht folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{Q[P \cdot I - (E - Q)]}{V \cdot (E - Q)} = K \quad \text{folglich} \quad (1)$$

$$Q = \sqrt{\left(\frac{P \cdot I + K \cdot V - E}{2}\right)^2 + K \cdot V \cdot E} - \frac{P \cdot I + K \cdot V - E}{2} \quad (2)$$

Darin sind K und I unbekannt. Durch geeignete Wahl von K und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die hemmende Wrkg. des Plasma mit der Zeit abnimmt, also I in den verschiedenen Verss. nicht den gleichen Wert hat, läßt sich zeigen, daß die nach Gleichung (2) berechneten Zahlen mit den gefundenen in gutem Einklang stehen. Die Rk. zwischen Trypsin und Antitrypsin wird also vom Massenwirkungsgesetz beherrscht, ist also kein Adsorptionsvorgang. (Journ. Gen. Physiol. 5. 335—51. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

Onari Nakamura, Über Lysozymwirkung. Die von FLEMING auf einen besonderen Stoff, das Lysozym, zurückgeführte Eigenschaft von Tränen, Nasensekret u. anderen Körperfl., auf saprophyt. Bakterien auflösend zu wirken, wurde bestätigt. Tränen oder Eiweiß können in Verdünnungen 1:100000 noch Aktivität zeigen. Die Widerstandsfähigkeit gegen Erhitzen ist recht bedeutend, erst bei längerem Erhitzen auf 75° beginnt sie nachzulassen. Physiolog. NaCl-Lsg. eignet sich am besten für die Bakterienaufschwemmung zu den Verss. Nicht nur lebende, sondern auch vorsichtig abgetötete Bakterien verfallen der Auflösung. Die Lysozyme selbst werden durch den Lösungsvorgang nicht verbraucht, sie zeigten aber nach vollzogener Auflösung größerer Bakterienmengen keine Zunahme der Wrkg. Bakterien, welche, ohne sich zu lösen, in einer Säurelysozymmischung verweilt hatten, wurden auch dann durch Laugenzusatz gel., wenn durch Zentrifugieren u. Waschen diese Reagenzien entfernt worden waren. (Wien. klin. Wchschr. 36. 322—323. Prag.) FRANK.

O. Steppuhn und A. Timofejewa, Über die Einwirkung von Organextrakten auf die Blutkatalase. Sterile, heiß bereitete Extrakte aus Kaninchenorganen haben das Vermögen, die Wrkg. der Blutkatalase desselben Tieres zu erhöhen. Da diese Aktivierung in keiner Beziehung steht zu den von den Organextrakten hervorgerufenen Änderungen der $[H^+]$, so muß sie durch einen Aktivator hervorgebracht werden, der in den untersuchten Organen in verschiedener Menge enthalten ist. Vergleicht man nun den Katalasegehalt der Organe mit der aktivierenden Kraft der heiß bereiteten Organextrakte und ordnet die Organe nach der Stärke der beiden Wirkgg., so erhält man in beiden Fällen nahezu die gleiche Reihenfolge. Daraus schließen Vff., daß der verschiedene Katalasegehalt der Organe durch den verschiedenen Aktivatorgehalt der Organe nur vorgetäuscht wird, und daß der wahre Katalasegehalt in allen Organen nahezu gleich sein müsse. (Biochem. Ztschr. 136. 213—23. Moskau, Staatl.-chem. pharm. Inst.) OHLE.

D. Alpern, Über den Einfluß des Testikular-Extraktes auf einige chemische Eigenschaften des Blutes. Für die Verss. dienten Extrakte aus Stierhoden, die mit NaCl-Lsg. im Verhältnis 1:4 hergestellt u. durch eine Berkefeldkerze filtriert worden waren. Sie reagierten neutral. Sie wurden Kaninchen in Dosen von 0,2 ccm pro kg subkutan, oder in den halben Dosen intravenös injiziert. Die Blutanalysen der so behandelten Tiere zeigten, daß die organ. Bestandteile, besonders aber die Blutasche ansteigt. Diese Zunahme der Aschenbestandteile ist in der Hauptsache auf ein beträchtliches Anwachsen des P-Gehaltes zurückzuführen, während der Fe-Gehalt nahezu unverändert bleibt. (Biochem. Ztschr. 136. 542—50. Charkow.) OHLE.

D. Alpern, Zur Frage der Beziehung der innern zur äußern Sekretion. I. Mitteilung. Zur Frage über den Einfluß der Drüsen innerer Sekretion auf die Absonderung des Magensaftes. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an ösophagotomierten Hunden mit Magen fistel nach PAWLOW ergaben, daß intravenöse Injektionen von Adrenalin

nur einen schwach verzögernden Einfluß auf die Magensekretion ausüben, wenn die Injektionen kurz vor der Fütterung erfolgten. Finden die Injektionen während der Fütterung und auf der Höhe der Magensekretion statt, so tritt eine schnell (nach 5—10 Min.) vorübergehende völlige Sistierung derselben ein, um darauf eine deutliche Steigerung zu erfahren. Der Säuregehalt des Magensaftes ist dabei gegenüber der Norm etwas erhöht — Bei Injektionen von *Pituitrin* (Wasserextrakt aus dem mittleren Teile der Hypophyse von Kälbern) wird dagegen die Magensaftsekretion stark gehemmt bezw. vollständig aufgehoben (für 20 Min. u. länger), wobei Säuregehalt u. Verdauungsvermögen des Saftes beträchtlich herabgesetzt sind. Ferner Beeinflussung der Peristaltik in der Norm entgegengesetztem Sinne mit Entleerung von Galle in den Magen. Erst nach 4 Tagen stellen sich wieder n. Verhältnisse ein. (Biochem. Ztschr. 136. 551—63. Charkow. OHLE.

J. H. Austin, G. E. Cullen, A. B. Hastings, F. C. Mc Lean, J. F. Peters und D. D. van Slyke, *Studien über das Gas- und Elektrolyt-Gleichgewicht. I. Die Versuchstechnik für das Sammeln und Analysieren des Blutes und für seine Sättigung mit Gasmischungen bekannter Zusammensetzung.* (Vgl. STADIE u. SLYKE, Journ. Biol. Chem. 49. 1; C. 1922. IV. 11. u. AUSTIN u. SLYKE, Journ. Biol. Chem. 45. 461; C. 1921. IV. 92.) Nachdem in früheren Arbeiten (l. c.) die Methoden zur *Best. der Blutgase* und der $[Cl^-]$ ausgearbeitet worden waren, versuchen Vff. nunmehr die Fehlerquellen bei den in der Überschrift genannten Operationen auf ein Minimum herabzudrücken. Es erwies sich am praktischsten, mit Pferdeblut zu arbeiten, das nicht so leicht der Hämolyse anheimfällt u. nichtflüchtige Säuren beim Aufbewahren bildet wie Hundeblood. Auch Oxydationsvorgänge, begleitet von O_2 -Schwund u. Vermehrung der CO_2 -Spannung, machen sich beim Pferdeblut innerhalb einer Stde. nicht bemerkbar. — Das bei der Sättigung von Blut bezw. Plasma sich einstellende Gleichgewicht wird nicht durch Analyse der Gasphase ermittelt, sondern berechnet aus der anfänglichen Zus. des verwendeten Gasgemisches u. der Zus. der Blutgase vor u. nach der Sättigung, wodurch die Fehler, die beim Abtrennen der Gas- von der Flüssigkeitsphase entstehen, auf ein Minimum reduziert werden. Bzgl. der Einzelheiten des Arbeitsganges sowie der Berechnung der Gleichgewichtsspannungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Biol. Chem. 54. 121—48. 1922. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

John P. Peters, Glenn E. Cullen und J. Harold Austin, *Studien über das Gas- und Elektrolytgleichgewicht im Blut. II. Die Reversibilität der Effekte von Änderungen der CO_2 - u. O_2 -Tensionen auf den CO_2 -Gehalt des defibrinierten Pferdeblutes.* (L. vgl. vorst. Ref.) HAGGARD u. HENDERSON (Journ. Biol. Chem. 45. 219; C. 1921. I. 382) haben gezeigt, daß Hundeblood, dessen CO_2 -Tension künstlich auf einen Wert < 20 mm herabgesetzt worden ist, bei höheren CO_2 -Drucken weniger CO_2 aufnimmt als nicht vorbehandeltes n. Hundeblood. Vff. haben nun das Verh. des Pferdeblutes in dieser Hinsicht u. unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorst. Arbeit untersucht. Sie konnten einen Unterschied zwischen vorbehandeltem u. n. Pferdeblut nicht feststellen u. glauben die Ergebnisse jener Vff. auf eine Säuerung des Hundebloodes zurückführen zu dürfen. (Journ. Biol. Chem. 54. 149—52. 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) OHLE.

Donald D. van Slyke, A. Baird Hastings, Michael Heidelberger und James M. Neill, *Untersuchungen über Gas- und Elektrolytgleichgewichte im Blute. III. Die Alkali-bindungs- und Pufferwerte von Oxyhämoglobin und reduziertem Hämoglobin.* (II. vgl. vorst. Ref.) Das bei $pH = 7,4$ pro g-Molekül kristallisiertes Oxyhämoglobins (vom Pferde) gebundene Alkali (Na) wurde zu $2,15 \pm 0,10$ Äquivalenten bestimmt, das von reduziertem Hämoglobin gebundene zu $1,47 \pm 0,08$. Die zugelassenen Fehlergrenzen beruhen teils auf möglichen Analysefehlern, teils auf Ggw. von 7—20% Hämoglobin in einer labilen 0 nicht bindenden Form in den benutzten Präparaten.

Bei Umwandlung von 1 Mol reduziertem Hämoglobin in Oxyhämoglobin kann jenes noch weiter $0,68 \pm 10$ Äquivalente Alkali binden. Für Punkte, die zwischen der vollständigen Oxydation u. vollständiger Red. liegen, besteht bei konstanter $[H^+]$ einfache direkte Proportion. Die Änderungen in der Menge gebundener Base bei variierender $[H^+]$ wird wiedergegeben durch den molekularen Pufferwert $\beta_0 = 2,64$ für Oxyhämoglobin u. $\beta_R = 2,45$ für reduziertes Hämoglobin (für Zunahme von p_H um 0,1 wird pro Molekül 0,264 bzw. 0,245 Äquivalent Base mehr aufgenommen); diese Werte sind prakt. konstant für die p_H -Reihe von 7,2—7,5. Für diesen Bereich u. annähernd auch von 7,0—7,6 gilt die Gesamtbeziehung:

$$B = 2,64 [HbO_2] (p_H - 6,585) + 2,45 [Hb] (p_H - 6,80).$$

Die Pufferwerte 2,64 bzw. 2,45 weisen darauf hin, daß bei $p_H = 7,2 - 7,5$ wenigstens 5 einwertige Säuregruppen des Moleküls an der Alkalibindung durch Hämoglobin beteiligt sind. (Journ. Biol. Chem. 54. 481—506. 1922. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Donald D. van Slyke, A. Baird Hastings und James M. Neill, *Untersuchungen über Gas- und Elektrolytgleichgewichte im Blute*. IV. *Die Wirkung von Oxydation und Reduktion auf den Dicarbonatgehalt und die Pufferwerte des Blutes*. (III. vgl. vorst. Ref.) In 3 Proben mit O_2 behandelten Blutes von demselben Pferde wurde bei $p_H = 7,2 - 7,5$ der Pufferwert 25,3, nach Red. 24,4 gefunden. Bei jenem errechnete sich der Hämoglobinanteil zu 76, der Dicarbonatanteil zu 6,9%, beim reduzierten Blute zu 73,3 u. 9% des gesamten Pufferwertes. Daraus berechnet sich im Verhältnis zum molekularen Pufferwert 2,64 des Oxyhämoglobins derjenige des reduzierten Hämoglobins zu 2,45. Bei $p_H = 7,3$ wurde die Abnahme des Dicarbonatpufferwertes für jedes mit dem Hämoglobin verbundene zusätzliche Mol. O_2 zu 0,50—59 gefunden. Diese Schwankungen dürften außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen und noch unbekanntem Faktoren im Blute zuzuschreiben sein. Die Werte im Blute sind geringer als in reinen Legg. von kristallisiertem Hämoglobin u. $NaHCO_3$. Bei gegebener $[H^+]$ ist die Verdrängung von Base aus der Verb. mit Dicarbonat bei wechselndem Oxydationsgrade in einfachem direktem Verhältnis zur Menge des gebundenen O , wie bei Hämoglobinlsgg. Bei Überschreitung des p_H -Bereiches 7,2—7,5 wächst diese Menge pro Molekül O_2 um annähernd 0,02 Äquivalente für Steigerung von p_H um 0,1. — Zwischen defibriertem, Oxalat- u. Fluoridblut wurden keine quantitativen Unterschiede gefunden. (Journ. Biol. Chem. 54. 507—26. 1922. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

G. L. Foster, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. I. *Einige Vergleiche über die Blutzuckerkonzentration im venösen Blut und im Fingerblute*. Beim nüchternen Menschen ist der Zuckergehalt des Venen- u. des Fingerblutes innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Nach Traubenzucker steigt der Zuckergehalt im Fingerblut erheblich stärker als im venösen Blute an, ähnlich auch nach Zufuhr gekochter Stärke. Nach Gaben von Fructose ist der Anstieg im Zuckergehalt sowohl im Finger- wie im Venenblut nur gering, beide Kurven gehen aber einander ziemlich parallel. Nach Galaktose erfolgt ein langsamer, aber sehr hoher Anstieg im Zuckergehalt, der im venösen u. im Fingerblut ganz gleichartig verläuft. Verss. an Hunden zeigen, daß der Zuckergehalt des durch Ritzen der Ferse erhaltenen Blutes dem des arteriellen, nicht des venösen Blutes entspricht; das Fingerblut kann daher hinsichtlich seines Zuckergehaltes als Arterienblut betrachtet werden. (Journ. Biol. Chem. 55. 291—301. Berkeley, Californien.) ARON.

G. L. Foster, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. II. *Eine Deutung der Blutzuckererscheinungen, die nach der Zufuhr von Traubenzucker auftreten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Während nach Traubenzuckergaben der Blutzuckergehalt rasch innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. ansteigt u. dann langsam absinkt, steigt er nach entsprechenden Galaktosegaben annähernd 3 Stdn. dauernd u. zu viel höheren Werten als nach

Traubenzucker an. Dies wird so erklärt, daß der Traubenzucker im Blut viel rascher u. intensiver zur B. von Glykogen steigt als die Galaktose. Deshalb rufen auch mehrmalige Gaben von Traubenzucker keine stärkere Konz. des Zuckers im Blute hervor, u. man beobachtet infolge übermäßiger Tätigkeit des Glykogen bildenden Mechanismus im Organismus sogar nach der „Hyperglykämie“ eine „Hypoglykämie.“ (Journ. Biol. Chem. 55. 303—14. Berkeley, Californien.) ARON.

Christian Kroetz, *Ein unstetiger Ionenaustausch zwischen Blutkörperchen und Phosphatpuffergemischen steigender Wasserstoffionenkonzentration.* Serumfrei gewaschene Rinderblutkörperchen wurden in Phosphatlsgg. verschiedener p_H aufgeschlämmt u. 15 Min. bei 17—18° sich selbst überlassen, dann abzentrifugiert u. in der Fl. nach SÖRENSEN das End- p_H bestimmt. Im ganzen untersuchten p_H -Bereich (p_H 3,0 bis 6,2) wird durch den zwischen Blutkörperchen u. Dispersionsmittel stattfindenden Ionenaustausch der Säuregrad des letzteren abgeschwächt. Die durch graph. Darst. der Messungsergebnisse mit der Anfangs- p_H als Abscisse u. der End- p_H als Ordinate erhaltenen Kurven verlaufen nicht stetig, sondern zeigen bei einer End- p_H von 5,80 eine Unstetigkeit, deren Bereich bei den verschiedenen Verss. stark wechselte. Mit zunehmender Zahl der Blutkörperchen wächst für ein bestimmtes Anfangs- p_H die zugehörige Abnahme des End- p_H . Ferner ist die Lage der Kurven abhängig von der CO_2 -Spannung, bei der Blutkörperchen u. Serum voneinander getrennt wurden. Je höher diese, desto mehr sind die Kurven nach der alkal. Seite verschoben. Diese Ergebnisse stehen also im Einklang mit der früher unter anderen Bedingungen von STRAUB u. MEIER (Biochem. Ztschr. 111. 45; C. 1921. I. 160) gefundenen Unstetigkeit der CO_2 -Bindungskurve der Blutkörperchen in NaCl-Lsg. (Biochem. Ztschr. 136. 250—65. Greifswald, Medizin. Klin.) OHLE.

S. van Creveld, *Welche Form von Glukose kommt unter normalen und pathologischen Verhältnissen im Blute vor?* Zusammenfassung unter Berücksichtigung der *Insulin*-Literatur. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. 2542—45. Groningen.) LEWIN.

H. Straub und Kl. Gollwitzer-Meier, *Blutgasanalysen.* XIII. *Der Einfluß von α -Strahlen auf Hämoglobin und Blutkörperchen.* (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 260; C. 1923. I. 1099.) α -Strahlen von RaEm u. RaF wirken auf Hämoglobin u. Suspensionen roter Blutkörperchen in isoton. NaCl-Lsg. unter charakterist. Veränderung der CO_2 -Bindungskurve. Beide an unbestrahlten Lsgg. beobachtete Unstetigkeiten treten nach schwacher Bestrahlung bei basischerer Rk. auf; bei intensiverer Bestrahlung wird zunächst die erste, bei noch stärkerer schließlich auch die zweite beseitigt. Damit wird die früher für analoge Änderungen im Gefolge bestimmter Eingriffe gegebene Deutung als Folge eines Entladungsvorganges (hier auch positiver Aufladung) an der ursprünglich negativ geladenen dispersen Phase bestätigt. Als Angriffsort der α -Strahlen betrachten Vf. die elektr. Doppelschicht an der Phasengrenze, nach deren Vernichtung sich erst stetiger Verlauf der Bindungskurve, dem Massenwirkungsgesetze entsprechend, ergibt. (Biochem. Ztschr. 136. 128—39. 1923. Greifswald, Med. Klin. der Univ.) SPIEGEL.

Benjamin S. Neuhausen, *Über die Haemoglobinverteilung an der Oberfläche von Erythrocyten.* (Vgl. BÜRKEK, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1922. 140; C. 1922. III. 1240.) Wenn man annimmt, daß die Oberfläche eines Erythrocyten einem Ellipsoid entspricht, so läßt sich durch Integration finden, daß an Stelle von BÜRKEKERS Wert 29×10^{-14} g Haemoglobin zu errechnen ist. (Nature 111. 16. Baltimore.) LEWIN.

Eric Ponder, *Die hemmende Wirkung von Blutserum auf Hämolyse.* (Vgl. Brit. Journ. of exp. Pathol. 2. 34; C. 1921. III. 145; Proc. Royal Soc. London Serie B. 93. 86; 94. 102; C. 1922. I. 664; III. 1364.) Die hämolyt. Wrkg. von Saponin wird durch Serumprotein u. in geringerem Grade auch durch Cholesterin gehemmt, ebenso die Wrkg. der Gallensäuren durch die Proteine u. Serumlecithin.

Die Hemmung ist bei Tier u. Mensch recht konstant, bei Trocknen des Serums im Vakuum oder bei 37° herabgesetzt; bei offenem Stehen an der Luft durch bakterielle Infektion (kenntlich an Trübung) wird die Hemmung oft herabgesetzt, später gesteigert. Sie scheint auf lockerer Adsorption zwischen den Serumproteinen u. Saponin zu beruhen. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 95. 42—61. Edinburgh, Univ., Physiol. Abt.)
WOLFF.

Dionys Fuchs und Géza Hétenyi, *Untersuchungen über die Glykogen abbauende Fähigkeit des Blutserums*. Die Glykogen abbauende Fähigkeit menschlicher Sera wurde polarimetr. gemessen. Es ergab sich aus einer Unters. von 80 Fällen, daß das Serum von Diabetikern stärker wirksam ist als das von n. Menschen stammende. (Biochem. Ztschr. 136. 469—70. Budapest, Univ.) OHLE.

Henry E. Starr, *Studien über gemischten menschlichen Speichel*. I. *Bestimmung der Wasserstoffkonzentration*. II. *Schwankungen in der Wasserstoffkonzentration des gemischten menschlichen Speichels*. I. Aktivatoren der Speichelsekretion, wie Paraffin, erhöhen p_H des Speichels. Der Mischspeichel gibt leicht CO_2 ab und zeigt dann Erhöhung von p_H . II. Die $[H^+]$ schwankt im Verhältnis zum alveolären CO_2 -Gehalt nach den Mahlzeiten, verhält sich aber umgekehrt zur $[H^+]$ des Harns nach reichlicher Zufuhr von $NaHCO_3$. Durch forzierte Atmung wird die saure Rk. des Mischspeichels herabgesetzt. Bei Ermüdung steigt die $[H^+]$, sinkt bei Gemütsregung. Besonders hoch war die $[H^+]$ bei Stotterern, besonders niedrig bei übererregbaren psychopath. Stotterern. Der mittlere Wert für p_H im n. Speichel war 6,80. Die $[H^+]$ des Speichels läuft eher dem H_2CO_3 -Gehalt des Blutes parallel als der $[H^+]$ des Blutes. (Journ. Biol. Chem. 54. 43—53. 55—64. Philadelphia) LE.

Alexander Palladin, *Über den Gehalt des Leinöls an „fettlöslichem Faktor A“*. Fütterungsvers. an weißen Mäusen zeigten, daß im Leinöl der fettlösliche Faktor A fehlt, nicht aber im Leinsaatmehl. Wahrscheinlich wird er beim Rösten der Leinsamen vernichtet. (Biochem. Ztschr. 136. 339—45. Charkow.) OHLE.

Alexander Palladin, *Enthält der Buchweizen alle dem wachsenden Organismus notwendigen Nahrungsfaktoren?* (Vgl. vorst. Ref.) Fütterungsvers. an Mäusen zeigten, daß Buchweizen kein vollwertiges Nahrungsmittel ist, und zwar fehlen gewisse Eiweißstoffe, der Faktor A u. genügende Salzengen. Eine Nahrung, die neben anderen vollwertigen Nahrungsmitteln 60% Buchweizen enthält, reicht noch zur Erzielung eines n. Wachstums aus. (Biochem. Ztschr. 136. 346—52. Charkow.) OH.

Ed. Lesné und M. Vaglianos, *Über die Ausnutzung von parenteral eingeführtem Vitamin C im Organismus*. Das zu den Vers. an Meerschweinchen verwandte Vitamin C wurde aus Apfelsinen gewonnen. Die trächtigen Tiere kamen bei avitaminöser Nahrung mit Injektion von Vitamin C zu n. Gestation. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 614—15.) LEWIN.

E. Lesné, Christou und Vaglianos, *Übergang von parenteral eingeführtem Vitamin C in die Milch*. (Vgl. vorst. Ref.) Rohe Milch ist antiskorbut, während gekochte Milch skorbuterregend ist. Vitamin C geht bei jeder Art der Einführung in den Körper leicht in die Brustdrüse über. Bei avitaminöser Ernährung lactierender Muttermeerschweinchen bekamen die Jungen Skorbut. Durch parenterale Einverleibung von Vitamin C in das Muttertier konnte der Skorbut verhindert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1006—08.) LEWIN.

Lopez-Lomba und Randoïn, *Über die Erzeugung von Skorbut bei jungen Meerschweinchen und Kaninchen mittels einer neuen biochemisch equilibrierten aber des Vitamin C entbehrenden Diät*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Futter bestand aus 84 g Bohnenmehl, 3 g Bierhefe, 4,5 g Butterfett, 5 g Ca-Lactat, 1,5 g NaCl und 2 g Filterpapier. Alle damit ernährten Tiere erlügen dem Skorbut, wenn sie nicht täglich 3 cem Citronensaft erhielten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1003—06.) LEW.

Alexander Palladin, *Über den Einfluß der Abkühlung auf die Kreatin aus-*

scheidung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 133. 89; C. 1923. III. 164.) Beim Kaninchen konnte nur nach starker Abkühlung — Herabsetzung der Körpertemp. auf ca. 30°, was mit starkem Zittern der Tiere verbunden ist — das Auftreten von Kreatin im Harn nachgewiesen werden. Bei reichlicher Fütterung mit *Kohlehydraten* bleibt dagegen auch bei starker Abkühlung die Kreatinausscheidung aus. Das Kreatin stammt aus dem Muskeleiweiß, das bei seinem Zerfall die zur Zuckersynthese aus Milchsäure erforderliche Energie liefert. Werden genügende Mengen Zucker von vornherein zugeführt, so ist die Regeneration des verbrauchten Zuckers aus Milchsäure nicht mehr nötig, folglich bleibt der Eiweißzerfall aus und dafür erscheint die Milchsäure im Harn, die infolge des durch die Abkühlung herabgesetzten Oxydationsvermögens nicht mehr vollständig verbrannt werden kann. (Biochem. Ztschr. 136. 353—58. Charkow.) OHLE.

Alexander Palladin, *Über den Zusammenhang zwischen Kreatinausscheidung und Acidosis.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden, die im Hungerzustand mit Phlorizin behandelt und nach Eintritt der Acidosis mit geringen Eiweißmengen gefüttert wurden, nahm die Ausscheidung der Acetonkörper ab, während die Kreatinausscheidung unverändert blieb. Umgekehrt erfuhr die Acetonurie bei diesen Hunden eine Verstärkung, wenn sie mit Fett gefüttert wurden, jedoch wird auch hiervon die Kreatinausscheidung nicht berührt. Ferner ist die Kreatinausscheidung unabhängig davon, ob der Hund säurebildendes (Haferbrei u. Reis) oder bas. Futter (Kartoffeln u. rote Rüben) erhielt. Alle diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Kreatinausscheidung in keinem ursächlichen Zusammenhang mit der Acidosis steht. (Biochem. Ztschr. 136. 359—65. Charkow.) OHLE.

O. Porges und H. Lipschütz, *Über Acetonurie und Alkalose.* (Vgl. PORGES, Biochem. Ztschr. 127. 293; C. 1922. I. 1153.) Bei Patienten mit Alkalosis bewirkte Kohlenhydratentziehung eine Acetonvermehrung. Auf diese Weise erklären Vff. die Acetonurie bei neurot. Atmungstanie mit intensiver Überventilation. Die durch NaHCO_3 erzeugte Alkalose führt auch zur Acetonurie. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 97. 379—85. Wien.) LEWIN.

K. Matsuoka, *Über die Rolle der Leber bei der Sekretinverteilung im Blute.* In der ersten Versuchsreihe wurden überlebende Kaninchenlebern mit Ringerscher Lsg., die *Spinatsekretin*, *Duodenalsekretin* oder *Histamin* enthielt, im Wohlgemuthschen Durchblutungsapparat durchströmt und die Fl. vorher und nach 5 Leberpassagen auf ihren Gehalt an Sekretin geprüft. Dies geschah für Histamin am ausgeschrittenen Meerschweinchenuterus, für die beiden Sekretine am Magenfistelbund. Dabei zeigte sich, daß das Histamin von der Leber fast gar nicht zurückgehalten wird, während die Spinatsekretinlsg. beträchtlich, die Duodenalsekretinlsg. fast vollständig ihre excitosekretor. Wirksamkeit einbüßte. Zur Entscheidung der Frage, ob die Sekretinsubstanzen in der Leber nur zurückgehalten oder dort zerstört werden, wurden die Lebern von Hunden, die unter verschiedenen Bedingungen gehalten worden waren, auf ihren Sekretingehalt untersucht und mit dem der Duodenalschleimhaut verglichen. Nach längerer Fettnahrung ist die Leber am reichsten an Sekretin, nach längerer Kohlehydratnahrung am ärmsten. Parallel mit diesem Befunden geht der Sekretingehalt in der Duodenalschleimhaut. Nach längerem Hungern zeigt die Leber einen hohen Sekretingehalt, etwa wie nach Fettnahrung. Dies spricht dafür, daß das vom Darm resorbierte Sekretin in der Leber deponiert wird, womit jedoch eine hepatogene Sekretinbildung nicht ausgeschlossen wird. (Biochem. Zeitschr. 136. 377—91. Berlin, Univ.) OHLE.

Cl. Genot, *Über die Anwendung der Salze des Chroms, Eisens, Zinns, Siliciums und Arsens.* (Vgl. Journ. Pharm. de Belgique 4. 521; C. 1922. III. 1311.) Die Erscheinungen werden besprochen, die bei Behandlung der Haut mit Salzen des Cr, Fe, Sn, Si u. As auftreten. Eine günstige Wrkg. üben nur die Salze des Cr

u. Fe aus, besonders Cr-Sulfat mit Neutralisation durch Na_2CO_3 oder Na-Formiat, nur bewirken sie eine länger anhaltende mehr oder weniger starke Grünfärbung. Auch Fe-Salze, besonders Fe-Formiat, wirken ähnlich; die Färbung der Haut ist weniger deutlich. (Journ. Pharm. de Belgique 5. 485—87. 501—3. Liège, Univ.) DIETZE.

Guido M. Piccinini, *Jedes Pharmakon ist in allerkleinsten Dosen imstande, die Muskelarbeit zu vermehren. Muskelermüdungskurven bei Heterothermen unter dem Einfluß verschiedener Pharmaka. Pharmakologische Ergebnisse.* Die bei Chinin anfangs auftretende Erhöhung der Muskelzuckungen kann bei Anwendung kleinster Gaben dauernd bleiben, ohne daß Lähmung folgt. Ebenso wurde Erhöhung der Gesamtleistung durch genügend kleine Gaben von Coffein, Veratrin, Atropin, Nicotin, Coniin, Papaverin, Digitalin, Advenalin (1 : 50000), A., Ba., Mg-, K-Salzen, vielleicht auch Basen u. Säuren, festgestellt, während sich für viele andere Stoffe schon in der Literatur entsprechende Hinweise finden. Vf. meint, daß die minimalen Giftmengen den Muskel so ändern, daß er sozusagen immer auf der Schwelle der Kontraktion steht, obwohl von der spezif. Wrkg. des Giftes sich noch nichts zeigt. (Bull. d. scienze med. Bologna 10. 157—78. 1922. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 16. 154—55. Ref. GREVENSTUK.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

P. Laviolle, *Über die Zerstörung der Alkaloide im Boden.* Vf. setzt zu Topferde Samen u. verd. Alkaloidlg. Die Alkaloide werden teilweise durch CaCO_3 des Bodens unl. gemacht. Zu Tabaksamen wss. Lsg. von 0,50 g Cocainchlorhydrat; alle gewachsenen Pflanzen bis auf eine, die nach 4 Monaten blüht, wieder entfernt; in beiden Fällen ist bei Unters. nach STAS Cocain weder in der Erde noch in den üppig Wurzelfasern treibenden Pflanzen nachzuweisen. Gleiche Resultate bei dem nur spärlich wachsenden Besenginster nach 0,50 g Cocainchlorhydrat oder 0,20 g Strychninsulfat u. bei Mohn nach 0,50 g Morphinchlorhydrat. Die Alkaloide werden durch Bodenbakterien zerstört; in sterilisiertem Boden konnten sie quantitativ nachgewiesen werden. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 321—25. Straßburg.) WOLFF.

J. G. Lipman und A. W. Blair, *Der Einfluß von Kalk (und stickstoffhaltigen Düngemitteln) auf den Ertrag und Stickstoffgehalt der Sojabohnen.* Auf den gekalkten Feldern wurden etwa die doppelten Erträge von enthülsten Bohnen erzielt als auf den ungekalkten Parzellen. Mit 150 lbs NaNO_3 oder äquivalenten Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gedüngte u. nicht mit N gedüngte Sojabohnen Ohio 9035 ergaben bezw. 80,3, 71,8 u. 88,8 lbs N je acre. Sojabohnen Medium Yellow, bei denen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durch CNNH_2 ersetzt wurde, erbrachten bezw. 22,7, 22,6 u. 21,5 bushels enthülste Bohnen u. 10,08, 101 u. 98,6 lbs N je acre. (New Jersey Stas Rpt. 1920. 368; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 76—77. April. Ref. PABST.) BERJU.

C. A. Mooers und W. H. McIntire, *Wirkung verschiedener Formen von Kalk auf den Stickstoffgehalt des Bodens.* Bei vergleichenden Gefäßdüngungsvers. zu Lespedeza, Kuherbsen u. Hafer mit Kalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, präcip. CaCO_3 , Dolomitpulver u. präcip. MgCO_3 mit u. ohne Stalldüngung brachte Lespedeza u. Kuherbse etwas mehr Trockensubstanz hervor als Hafer. Die N-Menge, die durch die Kuherbse gewonnen wurde, war aber fast $2\frac{1}{2}$ mal so groß wie die vom Hafer. Alle Kalkformen bewirkten erhöhte Ernten. Bei der 8 Tons-Gabe bewirkten Kalkstein u. Dolomitpulver viel größere Erträge an Kuherbsen als irgend eine andere Art. Bei Hafer war dies jedoch nicht der Fall. Bei Kalk u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in 8 Tons-Gaben angewendet, war der N-Verlust des Bodens viel größer als nach Düngung mit präcip. Carbonat Kalkstein oder Dolomitpulver, jedoch ohne Steigerung des N-Ertrages in der Ernte. Bei Anwendung der 2 Tons-Gabe u. bei Bodenbearbeitung waren bei

allen Kalkarten die N-Verluste im Boden annähernd gleich. (Journ. Amer. Soc. Agron. 13. 185. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 74—76. Ref. PABST.) BE.

B. Narasimha Iyengar, *Die Wirksamkeit von Phosphaten auf Roterden*. Gefäßverss. zu Roggen auf Fe- u. Al-reichen Roterden mit verschiedenen Phosphaten, bei denen jede Serie als Beidüngung, bzw. N in Form von NH_4NO_3 , NH_4NO_2 u. eine geringe Menge von gepulvertem tier. Dünger, $NH_4NO_3 + K_2SO_4$ u. $(NH_4)_2SO_4$ erhalten hatte, führten zu den Ergebnissen, daß das Superphosphat überall am besten gewirkt hatte, dann folgte Knochenmehl dort, wo NH_4NO_3 beigedüngt worden war. Die Wrkg. von Thomasmehl u. $CaH_4(PO_4)_2$ war die gleiche bei NH_4NO_3 -Düngung. In der K-Gruppe war kein Unterschied zwischen der Wrkg. von $Ca_3(PO_4)_2$, $CaH_4(PO_4)_2$ u. Superphosphat. In der $(NH_4)_2SO_4$ -Gruppe kam $CaH_4(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$ u. Knochenmehl hinter dem Superphosphat. Thomasmehl wirkte hier am schlechtesten. Im Einklange mit diesen Ergebnissen steht auch die Aufnahme von P_2O_5 aus den verschiedenen Düngemitteln. Die größte Wrkg. auf die Steigerung der Erträge hatte das K sowohl bei den verschiedenen Phosphaten, mit Ausnahme des Superphosphates, als auch da, wo der Boden ohne P_2O_5 -Düngung geblieben war. (Journ. of the Mysore Agric. and Experimental Union [Bangalore] 4. Nr. 3; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 52. 58—60.) BERJU.

Garcke, *Einiges über die Ergebnisse von Düngungsversuchen*. Aus Düngungsverss. folgert Vf.: 1. Jeder Pflanzennährstoff soll seiner Eigenart entsprechend je eher auf u. je gründlicher in den Boden gebracht werden, je schwerer u. bindiger dieser ist. 2. Die Kopf- oder Nachdüngung ist je mehr ein Nothelf, je mehr der Acker dem Eindringen der aufgestreuten Pflanzennährstoffe Widerstand entgegensetzt. Die Berichte über angestellte *Felddüngungsverss.* sind wertlos u. irreführend, wenn unterlassen wird, Zeit u. Art der Anwendung der einzelnen Pflanzennährstoffe genauestens anzugeben. (Kali 17. 59—60. 15/2. u. Ernährung d. Pflanze 19. 25. 15/2. Zeitz.) BERJU.

Fr. Rambousek, *Rübenschädlinge und -krankheiten im Jahre 1921*. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 47. 413; C. 1923. III. 640.) Beschreibung der Lebensäußerungen u. der Maßnahmen, die zur Vernichtung der Schädlinge führen, bzw. deren Schäden vorbeugen, u. dieser Schädigungen der Zuckerrübe selbst. Angetroffen wurden die schwarze Blattlaus, Tausendfüßer, Schneckenlarven, Rüsselkäfer, Runkelfliege, Schild- u. Aaskäfer, Wintersaat-eule, Gammaeule, Nematoden, Wurzeltöter, ferner Wurzelbrand, Bakteriöse u. Chlorose, Schorfkrankheit, Herzfäule. (Listy Cukrovarnické 1922/23. 87; Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 47. 324—29.) RÜHE.

H. Müller-Thurgau und **A. Osterwalder**, *Weitere Versuche zur Bekämpfung der Kohlhernie*. Von den geprüften Mitteln zeigte $Ca(OH)_2$ in Gaben von $\frac{1}{2}$ —1 kg pro cbm die beste Wrkg. Das Steinersche Mittel (vgl. Landw. Jahrb. d. Schweiz 1919; C. 1920. III. 166) war bedeutend weniger wirksam als $Ca(OH)_2$. Ungenügend wirkten das sogenannte Jossensche Mittel, ein Gemisch von gleichen Teilen $CaCN_2$ u. CaC_2 u. Uspulun. Keine Wrkg. wurde bei Cyanidschwefelkalkpulver u. $FeSO_4$ beobachtet. Giftwrkgg. wurden sichtbar nach Anwendung von $KMnO_4$, CS_2 u. Uspulum. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 37. 153—82. Wädenswill.) BERJU.

Schluß der Redaktion: den 20. August 1923.