

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Haber, Hans Goldschmidt. Nachruf auf den am 18/1. 1861 geb., am 20/5. 1923 verst. bedeutenden Industriellen, Teilhaber der Firma TH. GOLDSCHMIDT (Essen) u. Schöpfer der Aluminothermie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. A. 77 bis 79.) LINDENBAUM.

R. Hargreaves, Atomsysteme bestehend aus freien Elektronen, positive und negative, und deren Stabilität. 1. Vf. beschreibt eine Konfiguration von 2 konzentrierten Ringen, von denen der eine positive, der andere negative Elektronen in gleicher Anzahl besitzt. Für diese Konfiguration werden nicht die Bedingungen für die Gleichgewichtslage, sondern die für eine gleichförmige Bewegung für jedes Element in seiner eigenen Bahn untersucht. 2. Es werden die natürlichen Oszillationen u. die damit verknüpfte Frage der Stabilität an Hand obiger Konfiguration untersucht. Bezüglich der ausführlichen mathemat. Unterlagen muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 44. 1065–1105. 1922.) K. WOLF.

Maurice L. Huggins, Atomradien I. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1841; C. 1923. I. 2.) Vf. identifiziert die in Molekülen u. Krystallen die aufbauenden Atome zusammenhaltenden Valenzkräfte mit Elektronenpaaren, die den nach der Lewischen Theorie die Atome umhüllenden, äußeren „Valenzschalen“ entstammen. An einzelnen Beispielen wird dieses Prinzip behandelt (Diamant, ZnS, FeS₂) u. die mutmaßliche Verteilung u. Anordnung der Elektronenpaare u. ihre Lage als ident. mit den Berührungspunkten der nach BRAGGS Ansicht kugelförmigen Atome betrachtet. Während in diesen Krystallen die Elektronenpaare auf den Mittelpunkverbindungslinien benachbarter Atome liegen u. der Abstand zwischen letzteren gleich der Summe ihrer Atomradien ist, gilt dies infolge gegenseitigen Übergreifens der Atome nicht mehr für viele andere Krystalle (Halogenide der Alkalien u. vieler Metalle); daher ist in diesen Fällen die Braggsche Berechnungsweise der Atomradien nicht zutreffend. Vf. behandelt dann die mutmaßliche Anordnung der 24 Elektronenpaare im Calcitmol. u. schließt auf eine oktaed. Anordnung der 6 Paare um je 1 C- u. 1 Ca-Atom u. auf tetraed. Anordnung um je 1 O-Atom; auch hier greifen die Atomspären von C u. O ineinander. Es werden dann Gründe für Veränderlichkeit des Abstandes Atomzentrum-Valenzelektronenpaar, d. h. des Atomradius eines gegebenen Elementes unter Anführung diesbzgl. Beispiele aufgezählt: 1. Nicht alle Elektronenpaare der Atom-Außenschalen fungieren als „Binde“elektronen (SiO₂). 2. Die „natürliche“ Anordnungsweise der Elektronenpaare in der Außenschale vermag unter Umständen modifiziert zu werden (Quarz, FeS₂). 3. Die mit einem bestimmten Atom in verschiedenen Krystallen verbundenen Elemente vermögen dessen Elektronenpaare weitgehend zu verschieben (Radius des O-Atoms verschieden in ZnO, FeO, Cu₂O u. SiO₂, verschiedener Abstand der ein H-Atom im NH₄Cl umgebenden Elektronenpaare für N- u. C-Bindung). 4. Einfluß der verschiedenen Krystalstruktur (ZnS als Sphalerit u. Wurtzit). 5. Verschiedener Radius je nach der Zahl der Elektronen in der Valenzschale (für C im Diamant u. in der CO₂-Gruppe). 6. Abhängigkeit des Abstandes der Valenzelektronen vom Atomkern von der Art ihrer Lage zu den Mittelpunkverbindungslinien benachbarter Atome (SiO₂). 7. Einfluß der Anordnung der Innenschalen des

betreffenden Atoms (Mn). 8. Bestehen der Atombindung aus mehr als 2 Elektronen (Graphit). (Physical Review [2] 19. 346—53. Berkeley [Cal.] FRANKENBURGER.

Megh Nad Saha, *Über die Temperaturionisation der Elemente der höheren Gruppen des periodischen Systems.* (Vgl. Nature 107. 682: C. 1922. III. 901.) Im Anschluß an die für das effektive Ionisationspotential (I.-P.) abgeleitete Formel wird zunächst das effekt. I.-P. von He u. den *alkal. Erden* bei verschiedenen Temp. diskutiert. Bezüglich des I.-P. von He berichtigt Vf. den früher berechneten Wert von 20,4 Volt, an dessen Stelle 25,4 Volt zu setzen ist. Vf. nimmt besonders Bezug auf die Lebensarbeit LOCKYERS, deren Bedeutung sich aus der Rutherford-Bohrschen Theorie ergibt. (Philos. Magazine [6] 44. 1128—39. 1922. Calcutta, Univ.) K. WOLF.

Frank Horton und Ann Catherine Davies, *Die Ionisation abnormer He-Atome durch Elektronenbombardement bei Niederspannung.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 42. 746; C. 1922. I. 246; FRANCK u. KNIPPING, Ztschr. f. Physik I. 320; C. 1921. III. 1392.) Fortsetzung der früheren Verss. unter Verwendung derselben Versuchsanordnung. Die Versuchsergebnisse führen nicht zu einer genauen Angabe des Energieminimums für den die Ionisation erzeugenden Elektronenstoß, sie genügen aber, um zu zeigen, daß es zwischen 4 u. 5 Volt liegt; sie geben keinen Aufschluß darüber, ob die abnormen He-Atome, die ionisiert werden, durch die Elektronenstöße von 20,4 Volt oder von 21,2 Volt erzeugt sind. (Philos. Magazine [6] 44. 1140—46. 1922.) K. WOLF.

J. S. Townsend, *Das Ionisationspotential positiver Ionen.* Nach der vom Vf. 1903 angegebenen Methode ergab sich für das Ionisationspotential (I.-P.) positiver Ionen in H_2 20 oder 30 Volt. Hierbei war für H_2 bei n. Druck u. Temp. als freie Weglänge die damalige Zahl $17,8 \cdot 10^{-6}$ cm benutzt worden. Vf. berechnet nunmehr das I.-P. positiver Ionen in H_2 , unter Benützung der Zahl $11,25 \cdot 10^{-6}$ cm für die freie Weglänge. Es ergibt sich, daß das I.-P. positiver H-Ionen mindestens 10 Volt beträgt. (Philos. Magazine [6] 44. 1147—48. 1922.) K. WOLF.

Eric Keightley Rideal, *Über das Strömen von Flüssigkeiten unter capillarem Druck.* Vf. leitet Gleichungen ab für das Strömen von Fl. in horizontalen Capillaren, unter ihrem eigenen Capillardruck. Entsprechende Verss. mit *Isobutyl-, Isopropyl-, Allyl-, Äthyl-, Methylalkohol, Bzl., Ä., W., Aceton, Äthylacetat* ergaben gute Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Daten. Aus den Verss. mit Mischungen benetzender Fl. ist zu schließen, daß die dynam. Oberflächenspannungen u. nicht die stat. Größen die Hauptfaktoren sind. (Philos. Magazine [6] 44. 1152—59. 1922. Cambridge, Univ.) K. WOLF.

D. B. Macleod, *Über eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Dichte.* Vf. findet die empir. Beziehung $\gamma/(\rho_e - \rho_v)^4 = C$, worin γ die Oberflächenspannung einer Fl. bei einer bestimmten Temp., ρ_e u. ρ_v die Dichten der Fl. u. ihres Dampfes bei derselben Temp., C eine Konstante für eine bestimmte Fl. bedeuten. Sie zeigt sich vom E. bis zur krit. Temp. als gut an den experimentellen Daten bestätigt. Weiterhin wird der theoret. Zusammenhang für die spezif. Kohäsion einer Fl. mit deren D. behandelt u. eine diesbzgl. Beziehung aufgestellt. (Trans. Faraday Soc. 19. 38—41. Christchurch, New Zealand.) FRANKENBURGER.

E. Ariès, *Über die Eigenschaften der Fluida im Zustand der Sättigung in der Nähe des kritischen Punktes.* Die mathemat. Darlegungen des Vfs. erläutern erst die zwei Grundhypothesen, gehen über zu den Koeffizienten, die bei der krit. Temp. unendlich werden, u. deren gegenseitigen Beziehungen, geben die Größenordnungen der Ausdrücke m ; m' ; dL/dT' ; du/dT' ; $d'u/dT'$ (m , m' u. u' sind bezw. die spezif. Wärme u. das spezif. Vol. des Fluidums im Sättigungszustand, je nachdem dieses Fluidum eine Fl. oder ein Dampf ist; L = Verdampfungswärme u. weiterer abgeleiteter Ausdrücke bei der krit. Temp., ferner den Grenzwert von d^2P/dT^2 (P = Spannung des gesätt. Dampfes = Druck beim Grenz-

zustand) u. von $m + m'$ u. $du/dT + dw'/dT$ u. entwickeln zum Schluß eine empir. Formel für die Verdampfungswärme einer Fl.:

$$L = (T_c - T)[\alpha \log(T_c - T) + \beta] + \gamma(T_c - T)^{1/2}.$$

(Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 411—21. 1922.)

BEHRLE.

G. Bruhat, *Zu dem Artikel von E. Ariès: Über die Eigenschaften der Fluida im Zustand der Sättigung in der Nähe des kritischen Punktes.* Vf. wirft ARIÈS (vorst. Ref.) bei der Best. der Grenzwerte von d^2P/dT^2 u. $m + m'$ Rechenfehler vor u. meint, ARIÈS habe durch eine andere Methode Resultate erhalten, die Vf. schon früher (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 303; C. 1922. I. 1130) veröffentlicht hat. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 46—48.)

BEHRLE.

H. R. Kruyt, *Über Verbindungen, welche Mischkrystalle mit ihren Dissoziationsprodukten bilden.* Vf. zeigt, daß das Maximum der Schmelzkurve einer Verb., die mit ihren Dissoziationsprodd. Mischkrystalle bildet, keinem stöchiometr. Verhältnis entspricht. Dasselbe Verh. zeigt die Siedekurve eines Systems, bei dem die Verb. höher siedet als ihre Bestandteile, u. allgemein jedes Gleichgewicht, das mehr als eine Mischphase bildet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 697—700. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

JOSEPHY.

Alfred W. Porter und J. J. Hedges, *Das Verteilungsgesetz für Teilchen in kolloidalen Suspensionen unter besonderer Berücksichtigung der Perrinschen Untersuchungen.* II. Teil. (I. vgl. Trans. Faraday Soc. 18. 91; C. 1923. I. 1255.) Vf. weisen auf eine verwandte Unters. von COSTANTIN (Ann. de Physique [9] 3. 101; C. 1915. II. 994) hin u. berichtigen einen Rechenfehler im 1. Teil. Sodann behandeln sie an dem Fall einer Paraffinsuspension in W. den Fall der Verteilung eines kolloidalen, spezif. leichteren Stoffes in einer Fl., der theort. eine Abnahme der Teilchenkonz. am Boden des Gefäßes mit wachsender Tiefe erwarten läßt. Experimentelle Messungen bestätigen dies. (Trans. Faraday Soc. 19. 1—5.)

FRB.

A. Thiel, *Die Reaktionsisotherme bei veränderlicher Konzentration.* (Ein Beitrag zur Kenntnis der galvanischen Polarisation.) Die bekannte Gleichung der Reaktionsisotherme gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Konz. sämtlicher an der Rk. teilnehmenden Stoffe konstant bleiben. Es muß also

$$\frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma}{[M]^\mu \cdot [N]^\nu \cdot [P]^\pi} = \Phi_e = \text{const}$$

für die allgemeine Rk. $\alpha A + \beta B + \gamma C \rightleftharpoons \mu M + \nu N + \pi P$ sein, dann ist die maximale Arbeit $A_{\text{Max}} = RT \ln(\Phi_e \cdot K)$; (K = Gleichgewichtskonstante) oder die EK. eines galvan. Elementes ist $E = \ln(\Phi_e \cdot K) \cdot RT/nF$. Das trifft für Normalelemente u. unpolarisierbare galvan. Ketten zu, denen man zur Erhaltung der Konstanz der EK. nur hinreichend wenig Strom entnehmen darf. — Ändert sich jedoch während des Vorganges die Konz. eines oder mehrerer Teilnehmer der Rk., so sinkt die Arbeit bis auf den Wert Null ($\Phi_e = 1/K$), damit ist der Gleichgewichtszustand u. auch das Ende der Rk. erreicht. Vf. nennt die gesamte Arbeitsfähigkeit eines solchen Vorganges „integral“ u. stellt sie der „differentiellen“ mit konstantem Φ_e gegenüber u. berechnet die maximale Arbeit bei variablem Φ_e . Für einen besonderen Fall wird die Rechnung in Zahlen ausgeführt. Ferner wird die Abhängigkeit der Polarisation vom Stadium des Verlaufs der Rk. mathemat. dargelegt u. ebenso begründet, daß sich bei gleicher Stromentnahme die Polarisation um so stärker bemerkbar macht, je stärker das galvan. Element erschöpft ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 647—51. Marburg, Univ.)

JOSEPHY.

K. Melvina Downey, *Änderung der Restionisierung mit dem Druck innerhalb eines Bereichs von 57 Atmosphären.* (Vgl. Physical Review 16. 420.) Vf. dehnt die Messungen der Restionisierung in Luft, die bisher für Drucke bis zu 22 at dieselbe als lineare Funktion des Drucks ergaben, unter Benutzung des früheren App. auf

Drucke von 22—57 at mit 9—17 Tagen alter Luft aus. Von 2—27 at wächst die Ionisierung linear mit dem Druck (etwa 1,25 Ionenpaare pro ccm, sec u. at), zwischen 27 u. 47 at nimmt die Neigung der Ionisierungs-Druck-Kurve — anscheinend mit dem Alter der Luft — etwas ab; über 47 at verlaufen sämtliche Kurven jedoch horizontal, d. h. die Ionisierung ergibt sich von da ab bis zu den höchsten angewendeten Drucken als prakt. unabhängig von diesen. Im Hinblick auf theoret. Betrachtungen von SWANN zeigt dies Ergebnis deutlich, daß die Wrkg. einer durchdringenden kosm. oder andersartigen Strahlung auf Luft außerordentlich gering, weniger als 0,1 Ionenpaare pro ccm u. sec bei jedem Druck erzeugend ist. Von der bei Atmosphärendruck resultierenden Ionisierung müssen etwa 1,25 Ionenpaare pro ccm und sec durch primäre oder sekundäre, von den Gefäßwänden stammende, u. etwa 8,4—12,1 m reichende Strahlung (in Luft von 1 at) veranlaßt sein; der Rest muß von einer weicheren Strahlung herrühren. In früheren, im Freien über Gewässern erfolgten Verss. war die Änderung der Ionisierung mit dem Druck 1,56 statt 1,25 Ionenpaare, diese Differenz ist vielleicht durch die „Schirmwrkg.“ des Laboratoriumgebäudes begründet. Zum Vergleich wird die durch γ -Strahlen in einer geschlossenen, luftgefüllten Stabkugel hervorgerufene Ionisierung bis zu Drucken von 57 at bestimmt. Die erhaltene Kurve weist eine mit wachsendem Druck stetig erfolgende Abnahme ihrer Neigung (letztere bei 50 at etwa = $\frac{1}{8}$ der Neigung bei 1 at) auf. Offenbar rührt hier der Hauptbetrag der Ionisierung von Sekundärstrahlung der Gefäßwände her. (Physical Review [2] 20. 186—93. Univ. of Minnesota.)

FRANKENBURGER.

Paul Edward Boucher, *Die Messung von Resonanz-, Strahlungs- und Ionisationspotentialen verschiedener Gase und Dämpfe*. Zur Unters. diente ein Vakuumgefäß mit 4 Pt-Elektroden; der Auffänger bestand in Anlehnung an einen Vorschlag von K. T. COMPTON aus einer Platte, die zur Unterscheidung von Strahlung u. Ionisation im Vakuum gegen ein Drahtnetz ausgewechselt werden konnte. Die Resonanzpotentiale ergeben sich aus der Voltdifferenz aufeinanderfolgender Maxima der Resonanzkurven nach der Methode des unelast. Elektronenstoßes, die Ionisierungsspannungen nach der Lenardschen Schaltung aus den Stromspannungskurven. Aus dem Verhältnis der Ströme mit Platte bezw. Netz als Auffänger ergibt sich das Verhältnis von Strahlung u. Ionisation im dazwischenliegenden Voltbereich. Die krit. Potentiale in Volt sind folgende:

Gas	Resonanzpotential	Strahlung vorherrschend	Ionisationspotential
Wasserstoff	10,1	10,1—13,6	13,6; 15,6
Stickstoff	8,4	8,4—15,8	15,8
Sauerstoff	8,0	—	14,0
Äther	6,6	8,1—10,1	13,6
Benzol	6,0	—	9,6
Toluol	6,2 \pm 0,2	—	8,5 \pm 0,5
Xylol	6,5	—	10,0
Chloroform	6,5	—	11,5

(Physical Review [2] 19. 189—209. 1922. Houston [Texas]. Rice Inst.) RICHTER.

J. Valasek, *Piezoelektrizität des Rochellesalzes unter verschiedenen Bedingungen*. Vf. dehnt die früheren Beobachtungen (vgl. Physical Review [2] 15. 537 u. 17. 475; C. 1921. I. 553 u. 1922. III. 319) aus, indem er die elektr. Eigenschaftsänderungen des Rochellesalzes noch eingehender studiert. Er findet, daß sich bei einem bestimmten Wert des äußeren elektr. Feldes ein Maximalwert der Piezoelektrizität einstellt; die Lage desselben entspricht den bei den Kondensatorverss. auftretenden größten Änderungen der Polarisation mit der Stärke des elektr. Feldes. Scheinbar

bewirken sowohl mechan. Kräfte als auch das elektr. Feld in gleicher Weise Veränderungen der piezoelektr. Polarisation. Weiterhin werden die auftretenden Ermüdungserscheinungen sowie die elektr. Leitfähigkeit untersucht u. die opt. Eigenschaften des Rochellesalzes aus seiner natürlichen Polarisation berechnet. (Physical Review [2] 19. 478—91. Univ. of Minnesota.) FRANKENBURGER.

K. T. Compton, *Bemerkung zur Reichweitenverteilung von Rückstoßatomen*. Genaue Berechnung der durch α -Strahlenbombardement erzeugten Rückstoßstrahlen für eine gegebene Dicke der absorbierenden Schicht liefert Werte, die um 30% höher sind als die von RUTHERFORD (Philos. Magazine [6] 37. 537; C. 1919. III. 481; vgl. auch DARWIN, Philos. Magazine [6] 41. 486; C. 1921. III. 750) berechneten. Trotzdem bleibt bestehen, daß für schnelle α -Teilchen die Abstoßung nicht dem Gesetz vom reziproken Quadrat folgt. (Physical Review [2] 19. 233—36. 1922. Princeton [New Jersey].) RICHTER.

T. B. Wilkins, *Multiple Valenz bei der Ionisation durch α -Strahlen*. Vf. bestätigt unter Anwendung der Millikanschen Öltropfenmethode die Resultate von MILLIKAN, GOTTSCHALK u. KELLY (Physical Review [2] 15. 157; C. 1921. I. 977). In Luft, H_2 u. $Hg(OH_2)_2$ werden durch α -Strahlen nur einwertige Ionen erzeugt. Dagegen wurden in He wirkliche Doppelionisierungen beobachtet, deren Häufigkeit vom Druck abhängt u. bei maximalem Ionisationsvermögen 10% aller Ionisierungen ausmacht. Das relative Bremsvermögen von Luft u. He für α -Strahlen ergab sich in Übereinstimmung mit dem BRAGG-KLEEMANSCHEN Gesetz zu 3,8. (Physical Review [2] 19. 210—20. 1922. Chicago, RYERSON Lab.) RICHTER.

F. W. Bubb, *Die Richtung von β -Strahlen, welche durch polarisierte X-Strahlen entstehen*. WILSON (Vortrag in der Royal Society) hatte bei der Unters. der β -Strahlenspuren nach der Nebelmethode gefunden, daß die teilweise Polarisation des primären Röntgenstrahls durch die Richtung angezeigt ist, in welcher eine Anzahl der durch Ionisation erzeugten β -Strahlen abgestoßen werden. Diese Richtung liegt mit der Richtung der Kathodenstrahlen in der Röntgenröhre in einer Ebene. Vf. macht darauf aufmerksam, daß er schon früher stereoskop. Bilder von β -Strahlenspuren nach der Nebelmethode erhalten hatte, indem er ein über 90% polarisiertes zerstreutes Röntgenstrahlenbündel verwendet hatte. Die Photographien zeigen, daß die Mehrzahl der β -Teilchen nach einer Richtung abgelenkt sind, welche dem elektr. Vektor des polarisierten Primärstrahls parallel ist. Damit scheint die Wilsonsche Folgerung bestätigt, daß die Mehrzahl der β -Teilchen eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Fortpflanzung der Röntgenstrahlen besitzt. (Nature 112. 363. St. Louis, Univ.) BECKER.

G. W. C. Kaye und E. A. Owen, *Schutzmaterialien für X-Strahlen*. Vf. bestimmen die äquivalente Bleischicht (in Klammern), welche die gleiche Absorption für Röntgen- u. γ -Strahlen zeigt wie folgende Materialien: Bleigummi (0,25—0,45), Bleiglas (0,12—0,20), Al (0,011), Messing (0,25), Stahl (0,15), W. (0,004), gewöhnlicher Gummi (0,02—0,05), verschiedene Mörtel (0,004—0,013), Ziegel (0,003—0,010), Bahaltige Schutzmauern (0,001—0,12), Hölzer (0,0001—0,0013). Die Durchschlagsgrenze des am meisten verwendeten Bleigummi ist pro mm 5,000—12,000 Volt effektiv. Bei Schutzkästen für Röntgenröhren kommt auch die Wärmeleitfähigkeit in Betracht. Diese ist in Zentigrad pro Einheit bei Holz 0,0003, gewöhnlichem Gummi 0,0008 bis 0,0011, Bleigummi 0,0003—0,0007, Bleiglas 0,0002, Pb 0,08. Die Absorption der Röntgenstrahlen nimmt nicht linear mit der Schichtdicke zu. Während bei 120,000 Volt eine Pb-Schicht von 0,1 mm Dicke 80% der Strahlung absorbiert, ist dies bei 2 mm Dicke nur zu 99,4% der Fall. (Chem. News 127. 122—25. London, National Physical Lab.) BECKER.

O. W. Richardson, *Die verschwindende Lücke im Spektrum*. Eine krit.-histor. Besprechung der früher benutzten Versuchsanordnungen u. Methoden, an die sich

die weiteren Arbeiten des Vfs. (Vgl. Nature 111. 153; C. 1923. III. 102) anschließen. (Nature 111. 118—21.)

K. WOLF.

J. K. Marsh und A. W. Stewart, *Teslaspektren und der Fraunhofersche Effekt in komplexen Verbindungen.* Vorläufige Notiz über angefangene Vers., bei denen die von Dämpfen, unter dem Einfluß der Wellen eines Teslatransformators zwischen zwei glasbedeckten Elektroden, emittierten Spektren untersucht werden. Vf. bezeichnen diese Spektren mit Elektrolumineszenzspektren. Auf Grund der Vers. mit C_6H_6 zeigt sich, daß der Fraunhofersche Effekt im Falle des Spektrums einer organ. Verb. komplexer Struktur nunmehr festgestellt wurde. (Nature 111. 115—16. Belfast, Univ.)

K. WOLF.

Hantaro Nagaoka, *Die Bandenspektren einer Elektronenanordnung des Stickstoff- und Kohlenstoffmonoxydmoleküls.* Die chem. u. physikal. Eigenschaften von N_2 u. CO sind so ähnlich, daß die meisten Konstanten, welche durch die Elektronenanordnung um den Kern im Mol. bedingt sind, bei beiden Gasen einander gleichen. Desgleichen weisen die Bandenspektren weitgehende Analogien auf. Durch vergleichendes Zahlenmaterial zeigt der Vf., daß die Lage u. Intensität der einzelnen Banden in beiden Gasen fast vollkommen übereinstimmen. Als Modell schlägt Vf. für N_2 vor, daß ein N-Atom von 8 Elektronen, welche einen Würfel bilden, umgeben sei. Beide Würfel haben dann eine Kante (2 Elektronen) gemeinsam. Im CO-Mol. erscheint das Modell gegenüber dem des N_2 entsprechend der Verschiedenheit der Atomnummern von C u. O deformiert. Eine solche Anordnung bedingt ein Verhältnis der spezif. Wärmen von 1,40. Eine Anordnung mit einem einfachen Elektronenwürfel u. zwei Kernen dagegen ein Verhältnis von 1,67. (Japan Journ. of Physics 1. 49—57. 1922.)

BECKER.

W. F. Meggers, *Regelmäßigkeiten im Bogenspektrum des Vanadins.* Vf. weist auf den Kossel-Sommerfeldschen Verschiebungssatz (SOMMERFELD, Atombau u. Spektrallinien 3. Ausg. 456 [1922]) u. dessen bisherige Bestätigung durch Messungen im Spektrum der Elemente der ersten 3 Kolonnen des period. Systems hin. Zwecks weitergehender Bestätigung hat das Bureau of Standards die 4. Querreihe des period. Systems völlig untersucht u. obiges Gesetz bestätigt gefunden. Als letztes, noch ausstehendes Glied untersucht Vf. das Bogenspektrum des V u. ordnet etwa 15% der 2000 Linien in Multipletts; gewisse Einzelheiten werden gesondert behandelt. Die Resultate zeigen eine gute Einfügung des V in das allgemeine Schema u. der Kossel-Sommerfeldsche Satz zeigt sich für Bogenspektren für eine völlige Querreihe des period. Systems als bestätigt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 171 bis 325. Bureau of Standards.)

FRANKENBURGER.

Wilder D. Bancroft, *Strukturfarben von Federn.* (Nature 112. 243. — C. 1923. I. 1384.)

BÖTTGER.

B. W. Wood, *Selektive Reflexion von λ 2536 durch Hg-Dampf.* Die Änderung des Brechungsindex an der Grenzfläche Quarz/Hg-Dampf ist größer als die an Quarz-Vakuum; wir haben starke Reflexion in unmittelbarer Nähe der Absorptionslinie auf der kurzwelligen Seite. Der große Brechungsindex des Hg-Dampfes für etwas größere Wellenlänge als die der Absorptionslinie macht die Indexänderungen klein, folglich ist die Reflexion für diese Strahlen sehr schwach. Bestätigende Vers. werden beschrieben. Es findet selektive Reflexion eines sehr engen Bereiches von Wellenlängen in der 2536-Linie statt. (Philos. Magazine [6] 44. 1105—6. 1922.)

K. WOLF.

B. W. Wood, *Polarisierte Resonanzstrahlung von Quecksilberdampf.* An Hand der beschriebenen Versuchsanordnung werden die Versuchsergebnisse diskutiert. In keinem Fall ist die Polarisation vollständig. Die Tatsache, daß die Interferenzstreifen deutlicher sind, wenn die D. des Hg-Dampfes durch Abkühlung an einem Ende der Röhre verringert wird, macht es wahrscheinlich, daß Molekularstöße mit

der Depolarisation im Zusammenhange stehen. Zusatz von anderen Gasen (*Luft*, H_2 , A u. He) bei geringen Drucken verringert die Sichtbarkeit der Interferenzstreifen u. vernichtet schließlich jede Spur einer Polarisation. Luft von 1 cm Druck zerstört prakt. die Polarisation, dagegen tritt letztere in H_2 von gleichem Druck auf. Bemerkenswerterweise ist die Intensität der Resonanzstrahlung von Hg in H_2 weniger als die Hälfte derjenigen in Luft. Dies ist ein Ausnahmefall des von WOOD u. FRANCK aufgestellten Gesetzes für die Jodfluorescenz. (Philos. Magazine [6] 44. 1107—11. 1922.) K. WOLF.

William Arthur Bone, Dudley Maurice Newitt und Donald T. A. Townend, Verbrennung von Gasen unter hohem Druck. III. Teil. *Die Energieabsorptionsfunktion und die Aktivierung von Stickstoff bei Verbrennung in Kohlenmonoxyd.* (II. vgl. Proc. Royal Soc. London 100. Serie A. 67; C. 1922. I. 82.) Vff. setzen frühere Verss. über den Einfluß von N_2 u. A bei der Verbrennung von CO bei erhöhten Drucken (Initialdruck bis 50 Atm.) fort. Dabei zeigt sich, daß N_2 , welches dem Gemisch $2CO + O_2$ als Verd.-Mittel zugesetzt worden war, insofern nicht als ein zweites Gas gelten kann, als es auf das ganze System bei der Verbrennung unter erhöhtem Druck einen größeren Energie absorbierenden Einfluß ausübt als ein anderes, als Verd.-Mittel zugesetztes inaktives zweiatomiges Gas oder A , denn es verzögert das Erreichen des maximalen Druckes u. setzt die maximale Temp. während der Explosion weit stärker herab. Wird N_2 als Verd.-Mittel bei der Rk. $2H_2 + O_2$ verwendet, so tritt diese Erscheinung der starken Energieabsorption nicht auf. Vff. glauben dies bei CO darauf zurückführen zu können, daß infolge von konstitutionellen Ähnlichkeiten von N_2 u. CO die Strahlungsenergie, welche von der einen leuchtenden Molekülar ausgesandt wird, von der anderen absorbiert wird u. daß beide sich in Resonanz befinden. Die Anwesenheit von H_2 in einem Gemisch von $2CO + O_2 + N_2$ wirkt dem Energie absorbierenden Einfluß des N_2 entgegen, so daß bei Ggw. von viel H_2 dieser Effekt nicht eintritt. Bei Abwesenheit von N_2 verbrennt CO in reinem O_2 bei erhöhtem Druck ebenso rasch wie H_2 . Die trägere Verbrennung des CO in Luft ist also nur auf die Ggw. des N_2 zurückzuführen. Als Ursache für das Verh. des N_2 nehmen Vff. eine „Aktivierung“ desselben an, welche aber keine vollständige Dissoziation zu bedingen brauchte. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 103. 205—32.) BECKER.

W. A. Bone, Verbrennung von Gasen unter hohem Druck. Der Inhalt deckt sich mit früheren Arbeiten. (Vgl. Gas Journ. 162. 408; C. 1923. III. 810. BONE u. HARVARD, Gas Journ. 156. 619; C. 1923. I. 1146. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 100. 67; C. 1922. I. 82 u. vorst. Ref.) (Nature 112. 364—70.) BECKER.

Gilbert N. Lewis, G. E. Gibson und W. M. Latimer, Revision der Entropie-werte der Elemente. In die Entropiegleichung für Gase, deren molare Wärmekapazität bei konstantem Vol. $\frac{3}{2}R$ ist, $S = \frac{3}{2}R \ln T + R \ln V + \text{konst.}$ führt SACKUR (Ann. der Physik [4] 40. 67; C. 1913. I. 763) das Mol.-Gew. des Gases ein u. findet, daß in der Gleichung $S = \frac{3}{2}R \ln T + R \ln V + \frac{3}{2}R \ln W + C$ die Konstante C von der Natur des Gases unabhängig ist. Vff. zeigen, daß C auf Grund der Theorie der „letzten rationalen Einheiten“ (U. R. U. ultimate rational units) berechenbar ist, wenn man $C = R \ln C'$ in die umgeformte Gleichung $S = R \ln (T^{3/2} W^{3/2} V) + C = R \ln (C' T^{3/2} W^{3/2} V)$ einführt. C' oder C wird entsprechend obiger Theorie = 1 bzw. 0, wenn für W u. V die Masse eines Mol. u. das Mol.-Vol. eingeführt werden u. wenn Masse, Vol. u. Temp. in den neuen Einheiten ausgedrückt werden. In U. R. U. ausgedrückt ist $1 \text{ erg-cm } 1/(4\pi e)^2$, wo e = der Ladung eines Elektrons in elektrostat. Einheiten, also $4,774 \times 10^{-10}$ ist. Setzt man die Gaskonstante für 1 Mol. $k = 1,372 \times 10^{10}$, die Lichtgeschwindigkeit $c = 2,999 \times 10^{10}$ u. die Zahl der Moleküle in 1 Mol. $N = 6,059 \times 10^{23}$, so

folgt für $C' = k^{3/2} c^3 / N^{5/2} (4e)^6 = 3,252 \times 10^{-3}$, u. in gewöhnlichen Einheiten $C = R \ln C' = -11,39$; in obige Gleichung eingesetzt:

$$S = R \ln (T^{3/2} W^{3/2} V) - 11,39.$$

Für 25° u. 1 Atmosphäre Druck nimmt dann die Gleichung die Form:

$$S = 3/2 R \ln V + 25,70$$

an. Vff. haben die berechneten Entropiewerte mit den gefundenen Werten für vier einatomige Gase verglichen u. gute Übereinstimmung festgestellt. Die Werte sind experimentell gefunden (berechnet) für He = 29,2 (29,8), A = 36,4 (36,7), Cd = 40,0 (39,8), Hg = 41,3 (41,5). Nach TOLMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1592; C. 1922. I. 843) gilt die Gleichung auch für freie Elektronen. — Nach LATIMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 818; C. 1921. III. 269) ist für feste Stoffe das At.-Gew. der Hauptfaktor bei der Best. der Entropie u. unter Anwendung einer ähnlichen Gleichung, aber mit einer anderen Konstante gelingt es, für eine Reihe fester Stoffe die Entropiewerte in guter Übereinstimmung mit den Vers.-Daten zu berechnen. In 1 oder 2 Fällen konnten sogar Versuchsfehler entdeckt u. korrigiert werden. Eine allgemein gültige Gleichung muß nach Ansicht der Vff. außer R , W u. V noch einen Ausdruck für den „Zwang“, der zwischen den Atomen besteht, enthalten, u. da dieser bei 2-atomigen Gasen fortfällt, so ist bei diesen die Masse vorherrschend, so daß nach obiger Methode die Entropie auf 1–2 Einheiten berechnet werden kann. — Vff. geben dann die Unterlagen, nach denen die Entropiewerte einer Reihe von Elementen bestimmt worden sind, u. eine neue Entropietabelle der Elemente, in der die Werte der früheren Tabelle (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2554; C. 1918. II. 57) zum Teil verbessert u. erweitert sind. Die Atom-entropie für 25° u. 1 Atm. S_{298} ist: Elektrizität (E^- , g 3,28).

$1/2$ H ₂ 14,72	H 25,72	He 29,83	Li 7,6
Li (g) 31,48	Be 7,3	C (Diam.) 0,6	C (Graph.) 1,3
$1/2$ N ₂ 22,8	N 33,57	$1/2$ O ₂ 24,0	O 33,97
F 34,48	Ne 34,66	Na 12,2	Na (g) 35,06
Mg 8,3	Al 6,82	Si (Met.) 4,7	P (g) 35,95
S (rhomb.) 7,6	S (monokl.) 7,8	S (g) 36,04	$1/2$ Cl ₂ (g) 26,3
Cl (g) 36,35 36,35	Ar 36,70	K 16,6	K (g) 36,63
Ca 10,64	Ca (g) 36,71	Ti 6,6	Cr 5,8
Mn 7,3	Fe 6,71	Co 7,2	Ni 7,2
Cu 8,18	Zn 9,83	Zn (g) 38,17	$1/2$ Br ₂ (fl.) 16,3
$1/2$ Br ₂ (g) 27,7	Br (g) 38,77	Kr 38,88	Rb (g) 38,97
Zr 9,5	Mo 7,5	Ru 6,9	Rh 7,6
Pa 8,9	Ag 10,25	Cd 11,80	Cd (g) 39,79
Sn (weiß) 11,17	Sn (grau) 9,23	$1/2$ J ₂ (fest) 13,3	$1/2$ J ₂ (g) 30,9
J (g) 40,15	X 40,23	Cs (g) 40,28	La 13,7
Ce 13,3	W 8,4	Os 7,8	Ir 8,7
Pt 10,0	Au 11,0	Hg (fl.) 17,8	Hg (g) 41,51
Tl 14,6	Pb 15,53	Nt (Em.) 41,81	Th 13,6
U 11,1 (g = Gas, fl. = flüssig.)	(Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1008 bis 1017. Univ. California.)		

RASZFIELD.

P. Laffitte, *Über die Bildung der Explosionswelle*. Unter Benutzung des photograph. Registrierverf. von MALLARD u. LE CHATELIN (Ann. des mines [8] 4. 274), welches in mehrfacher Weise abgeändert wurde, hat Vf. die Strecke gemessen, auf der sich nach der Entzündung die Verbrennung in dem Gemisch CS₂ + 3O₂ fortpflanzt, bis die Explosionswelle entsteht. Das explosive Gasgemisch befand sich in Glasröhren, deren Durchmesser 6,5 bis 55 mm betrug, u. wurde durch den elektr. Funken entzündet. Trägt man die Durchmesser der Röhren als Abszissen, die Längen, auf denen die Verbrennung stattfindet, ehe die Explo-

sionswelle sich ausbildet, als Ordinaten auf, so ist von der dem Durchmesser etwa 25 mm entsprechenden Abszisse an die Kurve nahezu eine nach rechts hin ansteigende Gerade, die „Verbrennungslänge“ (longueur de combustion) also der Weite der Röhre proportional. Dies gilt jedoch nur, wenn das Gemisch bis auf 4% genau die angegebene Zus. hat u. die Innenwand der Röhre sauber u. glatt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1392—94.) BÖTTGER.

E. Mathias, C. A. Crommelin und H. Kammerlingh Onnes, *Die Verdampfungswärme und die Differenz ($m' - m$) der spezifischen Wärmen im Sättigungszustand des Argons, Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1923. I. 234.) Vf. geben Einzelheiten u. Grundlagen für die Berechnungen. Die folgende Tabelle enthält Anfangs-, Mittel- u. Endwerte der veröffentlichten Einzeltabellen; t^0 = Temp. in $1/100$ provisor. internationalen Einheiten (Kelvin); $T = 273,09^0 + t$; L = Verdampfungswärme; m' = spez. Wärme des gesätt. Dampfes; m = spez. Wärme der Fl.; T_c = krit. Temp.; $L_r = L \cdot D_c / p_c$ (D_c krit. Dichte) u. $(m' - m) = m' - m, T_c D_c / p_c$:

	t	T	L	$m' - m$	T/T_c	L_r	$(m' - m)_r$
Ar:	-125,17	147,92	10,50	-1,938	0,9819	0,1161	-3,229
	-150,76	122,33	29,62	-0,6211	0,8120	0,3276	-1,035
	-161,23	111,86	33,02	-0,5764	0,7425	0,3552	-0,9603
	-183,15	89,94	38,15	-0,6340	0,5970	0,4219	-1,056
O ₂ :	-120,4	152,7	11,23	-3,583	0,9898	0,09711	-4,780
	-154,5	118,6	43,54	-0,7234	0,7688	0,3763	-0,9651
	-210,4	62,7	56,44	-1,178	0,4064	0,4881	-1,572
N ₂ :	-148,08	125,01	9,17	-4,826	0,9925	0,08515	-5,644
	-153,65	119,44	22,96	-1,766	0,9482	0,2132	-2,066
	-182,51	90,58	43,09	-0,8190	0,7191	0,4001	-0,9579
	-208,36	64,73	51,64	-1,193	0,5139	0,4795	-0,395
H ₂ :	-240,57	32,52	35,40	-26,86	0,9898	0,0858	-2,159
	-252,68	20,41	106,2	-6,058	0,6151	0,2574	-0,4871
	-258,27	14,82	109,3	-7,991	0,4467	0,2649	-0,6426

$(m' - m)$ ist stark negativ bei der krit. Temp., immer ausgesprochen negativ bleibend. Es ist möglich, daß m' immer negativ bleibt für alle Temp. des fl. Zustandes. Sicher ist das für einatomige Gase, zweifelhaft für zweiatomige. $m' - m$ geht bei T/T_c etwa 0,74 für Ar, O, N u. O, 61 für H durch ein Maximum. (Ann. de Physique 19. 239—47. Leyden.) RASZELD.

A. Leduc, *Über eine neue Verbesserung der Zustandsgleichung der Gase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1167; C. 1921. III. 1497.) Vf. prüft an Hand von physikal. Konstanten von z. B. SO₂, CO₂, N₂ einige von ihm gemachte Verbesserungsvorschläge an der Zustandsgleichung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 830—33.) BEHRLE.

C. E. Guye und J. J. Weigle, *Entladungspotential in Gasen unter erhöhtem Druck und das molekulare Feld.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 5. 19; C. 1923. III. 710.) Vf. bestimmen bei einem Elektrodenabstand von 0,5 u. 1 mm die Abhängigkeit des Entladungspotentials vom Druck zwischen 3 u. 20 Atm. in N₂. Mit steigendem Druck nimmt dieses linear zu. Bei 1 mm Abstand nimmt das Potential rascher zu als der Druckanstieg. Es hat den Anschein, als ob die für 0,5 u. 1 mm bestimmten Geraden (Abszisse: Druck, Ordinate: Potential) sich bei tiefen Drucken schneiden oder zusammenlaufen. Das gleiche ist bei CO₂ der Fall. Vf. schließen theoret. Erwägungen über das elektr. Moment des Mol. u. über das molekulare Feld an. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 5. 85—96.) BECKER.

P. H. J. Hoenen S. J., *Verallgemeinerung des Raoult'schen Dampfspannungsgesetzes*. Vf. stellt die Beziehung des Raoult'schen Gesetzes — $dp/p = dx/m$ (p = Dampfspannung des reinen Lösungsm., m = Anzahl g-Mol. des Lösungsm., in denen dx g gel. Substanz enthalten sind) u. der Funktion ζ , dem thermodynam. Potential, auf u. leitet mathemat. her, daß das Gesetz auch in dem allgemeinen Fall, in dem das Lösungsm. nicht rein ist, sondern schon die Substanzen $m_1 \dots m_n$ gel. enthält, gilt. Das Resultat — $dp/p = dx/m$ hängt nur von der $M. m$ des Lösungsm., nicht aber von denen der gel. Stoffe ab, die jedoch von Einfluß auf die Dampfspannung p sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 652—55. Oudenbosch.)

JOSEPHY.

C. Sandonnini, *Über die Verwendung einiger Metalle als Katalysatoren*. II. (I. vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 394; C. 1923. I. 1532.) Vf. hat aus NaOH elektrolyt. dargestellte Knallgasgemische bei verschiedenen Temp. über reinste Zuckerkohle vom Aschengehalt 0,65%, bzw. über Gemische aus Ni u. C geleitet u. die dabei entstehenden Gase qualitativ u. quantitativ bestimmt. Als Umsetzungsprodd. traten auf H_2O , CO_2 , CO u. O_2 , niemals KW.-stoffe. Die Geschwindigkeit des Gasstromes hatte wenig Einfluß auf den Verlauf der Rk., sowohl das mit 2 Amp., als auch das mit 4 Amp. dargestellte Knallgas reagierte beim Überleiten über C allein erst von ca. 250° ab. Bei der mittels 2 Amp. erreichten Knallgasgeschwindigkeit bildeten sich bei 265° 5% H_2O , 6,4% CO_2 u. 2,1% CO , während 79% O_2 unverbraucht über die Kohle gingen; bei der doppelten Geschwindigkeit (4 Amp.) entstanden bei 250° nur 4,1% H_2O u. 86% O_2 . Mit steigender Temp. nahm auch der Gehalt an H_2O , CO_2 u. CO , allerdings unregelmäßig, zu; die H_2O -Menge zeigte bei über 500° ein deutliches Maximum u. nahm dann trotz steigender Temp. beständig ab; auch das Verhältnis $CO_2 : CO$ wurde bei Temp.-Zunahme im allgemeinen immer kleiner. Bei 700° erfolgte Explosion. Bei Anwendung eines Gemisches von 95,6% Ni u. 4,4% C erkannte man schon bei gewöhnlicher Temp. leichte H_2O -B. als einzige Umsetzung; bei 150° entstand daneben etwas CO_2 ; bei höherer Temp. erfolgte Explosion. Analoge Ergebnisse erhielt Vf. mit einem Ni-C-Gemisch von 10% C-Gehalt. Ein 65% C enthaltendes Ni-C-Gemisch lieferte bei 150°: 96,3% H_2O , 0,59% CO_2 u. 0,66% O_2 , bei 300°: 98,2% H_2O , 0,52% CO_2 , 0,06% CO u. 0,08% O_2 u. bei 425°: 87,8% H_2O , 10,1% CO_2 , 5,6% CO u. 1,1% O_2 ; bei 480° erfolgte Explosion. (Gazz. chim. ital. 53. 453—61. Padua.)

DEHN.

Owen Rhyo Howell, *Die katalytische Zersetzung des Natriumhypochlorits durch Kobaltperoxyd*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 163. 35; C. 1923. III. 527.) Die Zers.-Geschwindigkeit des $NaClO$ durch CoO_2 ist der Menge des vorhandenen CoO , proportional. Na-Salze erhöhen die Geschwindigkeit, und im Falle des $NaCl$ wurde die Zunahme der Geschwindigkeit als proportional der Quadratwurzel aus der Konz. des Na-Ions gefunden. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird die Entstehung der Verb. $Co = O(OC)(ONa)$, die 4wertigen O enthält, u. ihre Zers. in CoO , O_2 u. $NaCl$ bzw. Na^+ u. Cl^- angenommen. CoO wird, u. zwar mit großer Geschwindigkeit, dann sogleich wieder zu CoO_2 oxydiert. In Ggw. einer bestimmten Menge Hypochlorit erfolgt der Vorgang um so schneller, je größer die Konz. der Na-Ionen ist, u. seine Geschwindigkeit ist der „Adsorption“ der Na-Ionen auf dem O-Atom proportional. Ggw. von Alkali bewirkt eine der Adsorption der OH^- -Ionen proportionale Verzögerung der Geschwindigkeit. Aus den Messungen der Zers.-Geschwindigkeit der $NaClO$ bei Temp., die in dem Intervall 25—50° um je 5° voneinander entfernt waren, wurde der Temp.-Koeffizient des Vorgangs zu 2,37 hergeleitet. Sein hoher Wert deutet ebenfalls darauf hin, daß es sich nicht um einen Diffusionsvorgang, sondern um eine direkte Anlagerung des Na^+ u. des ClO^- -Ions an das CoO_2 handelt. Der Arrhenius'sche Aktivierungskoeffizient berechnet sich zu 16,574. Zusatz von Katalysatoren (H₂S, KCN, HgCl₂, As₂O₃)

ändert die Geschwindigkeit der Zers. nicht. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 104. 134—52.) BÖTTGER.

B. Anorganische Chemie.

J. B. Ferguson, *Der Ausdruck „Umwandlung“*. Vf. schlägt vor, den Ausdruck „Umwandlung“, der in der verschiedenartigsten Weise gebraucht wird, auf polymorphen Modifikationswechsel zu beschränken, das Wort „Übergang“ bei Vorgängen zu gebrauchen, die nach dem Typ des Übergangs von Glaubersalz in wasserfreies Na_2SO_4 verlaufen, und den Ausdruck „Zerfall“ (Dissoziation) dann, wenn die auftretenden Phasen einfachen chem. Formeln entsprechen. Am System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ werden die vorliegenden Verhältnisse erläutert und die Anwendungen des Theorems von VAN RYN VAN ALKEMADE gegeben. (Science 50. 544—46. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. I. 17. Ref. W. EITEL.) ZICKERMANN.

Wilhelm Traube und Alfred P. Schulz, *Über die Darstellung des β -Methylhydroxylamins mit Hilfe des hydroxylaminisodisulfonsauren Kaliums*. Wie die bas. Salze der Hydroxylaminisulfonsäure (TRAUBE, OHLENDORF u. ZANDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1477; C. 1920. III. 585) u. der Imidodisulfonsäure (TRAUBE u. WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1493; C. 1920. III. 686) sollte auch das aus hydroxylaminisodisulfonsaurem K erhaltliche bas. Salz mit Alkylsulfaten u. Halogeniden sich umsetzen u. dann bei Spaltung β -substituierte Hydroxylamine geben. Jenés Salz ist jetzt nach dem Verf. von RASCHIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 206; C. 1923. I. 637) leicht zugänglich. Es erwies sich als unnötig, das bas. K-Salz daraus erst rein darzustellen, es genügte, das neutrale Salz in etwas mehr als 1 Äqu. wss. KOH zu lösen, um in Ggw. eines geringen Überschusses von Alkali mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ oder CH_3J Umsetzung zum β -methylhydroxylaminisodisulfonsauren K zu erzielen, das leicht isoliert werden kann u. bei Kochen mit angesäuertem W. sich in β -Methylhydroxylamin u. KHSO_4 spaltet. Zur Isolierung des β -Methylhydroxylamins wurde es zweckmäßig zunächst in das in W. l., aber der wss. Lsg. durch Ä. oder Chlf. leicht entziehbare N-Methylbenzaldoxim übergeführt, dieses nach Reinigung durch eine geeignete Säure (HCl , H_2SO_4 oder $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_4$) gespalten. Die Isolierung des methylhydroxylaminisulfonsauren K ist zur Ausführung der Spaltung nicht erforderlich, man kann direkt die alkal. Lsg. von der Darst. mittels $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ nach Eindampfung auf ca. $\frac{1}{3}$ mit verd. H_2SO_4 neutralisieren, von dieser noch 2—3 ccm zufügen u. im Ölbade auf ca. 135° erhitzen. Zusatz von etwas Nitrit beschleunigt die Spaltung außerordentlich. Die bei dieser als Zwischenprod. entstehende *Methylhydroxylaminmonosulfonsäure* konnte noch nicht rein erhalten werden.

Versuchsteil. β -Methylhydroxylaminisodisulfonsäure. K-Salz, $(\text{KO}_3\text{S}\cdot\text{O}\cdot)$ $\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\text{K}$, aus der konz. Lsg. nach Zusatz des gleichen Vol. A. in winzigen Rhomboedern. Lsg. durch Ag-, Pb-, Ba-Salze nicht gefällt. — *N-Methylbenzaldoxim*. Nach vollendeter Spaltung des obigen Salzes abgekühlte Lsg. mit KOH neutralisiert, etwa ausgeschiedenes K_2SO_4 entfernt, durch kleine Menge Alkali ein Teil der Base in Freiheit gesetzt, dann in kleinen Mengen unter ständiger Wiederherst. der alkal. Rk. die nach der angewandten Menge Isodisulfonat berechnete Menge Benzaldehyd zufießen lassen. Durch nasses Filter filtrierte Fl. mit Chlf. ausschütteln, Rückstand aus diesem, Öl, das bei starkem Abkühlen krystallin. erstarrt, aus Lg. (Kp. $90\text{—}95^\circ$) umkrystallisieren. Ausbeute 70—75% der Theorie. — β -Methylhydroxylamin, $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$. Chlorhydrat, F. 87° , aus wenig A. durch Ä. rein, sehr hygroskop. Sulfat, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, F. 130° , in W. u. h. CH_4O ll., an Luft zerfließlich. Oxalat, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, lange Nadeln aus W., F. 159° , ll. auch in h. A., kaum l. in Ä., zieht an Luft nur langsam W. an. Pikrat, F. 268° , ll. in h. W. u. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1856—60. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Maurice L. Huggins, *Die Krystallstruktur des Quarzes*. Mittels der Lewis'schen Theorie u. der Braggschen Angaben entwickelt Vf. eine Struktur des Quarzes, die in zufriedenstellender Weise mit der Krystallform u. Symmetrie, der opt. Drehung, Härte, dem hohen Schmelzpunkt, der Unlöslichkeit u. dem Röntgenspektrum dieser Verb. vereinbar ist. Der Abstand zwischen benachbarten Si- u. O-Atomen, wie er von BRAGG auf Grund der Dimensionen des Raumgitters berechnet wurde, ist annähernd gleich der Summe der, aus anderen Verb. ermittelten Atomradien. — Jedes Si-Atom ist in tetraedr. Anordnung von 4 Elektronenpaaren umgeben, die als Bindungen zu 4 gleich weit entfernten O-Atomen wirken, jedes O-Atom ist von 4 tetraedr. angeordneten Elektronenpaaren umgeben, von denen 2 als Bindungen zwischen O- u. Si-Atomen wirken. Somit besteht der Krystall nicht aus Einzelmolekülen von SiO_2 , sondern er ist ein einziges Mol., in dem alle Bindungen rings um jedes Si- oder O-Atom vom gleichen, normaler Weise die Atome zu Molekülen verbindenden Typus sind. (Physical Review [2] 19. 363—68. Berkeley [Cal.]

FRANKENBURGER.

H. Stanley Allen, *Das Wasserstoffmolekül*. Vf. bespricht die Modelle des H-Atoms, des H_2 -Mol. nach BOHR u. des H_2^+ -Mol. u. bringt ein eigenes Modell in Vorschlag, welches nach den Gesichtspunkten der Statik die stabilste Anordnung von Kernen u. Elektronen darstellt. Diese sind, die zwei Kerne u. ebenso die zwei Elektronen einander diametral gegenüber, so angeordnet, daß sie die Eckpunkte eines Quadrats einnehmen. Der Abstand der Kerne (Diagonale) beträgt $0,871 \text{ \AA}$. In folgender Tabelle sind für eine Anzahl von Modellen angegeben d = Abstand der Kerne im einquantigen Zustand, $J \cdot 10^{41}$ = Trägheitsmoment in cgs -Einheiten, W = Arbeit in Volt, welche zur vollständigen Dissoziation des Moleküls notwendig ist. θ = Winkel zwischen den Verbindungslinien Kern-Elektron u. Kern-Kern.

	θ	$d \text{ \AA}$	$J \cdot 10^{41}$	W Volt
Neutrales H_2	45°	0,871	6,261	30,06
„ „	60°	0,584	2,818	29,68
„ „	30°	1,012	8,453	29,68
Ionisiertes H_2^+	—	1,239	12,66	17,34
Neutrales H_3	—	—	{ 9,726 }	46,25
			{ 19,452 }	

(Nature 112. 340—41.)

BECKER.

Massamichi Kimura und Gisaburo Nakamura, *Das Nebenspektrum des Wasserstoffs unter verschiedenen Bedingungen*. Vf. untersuchen das Nebenspektrum des H_2 unter den verschiedensten Bedingungen, z. B. unter dem Einfluß eines starken magnet. Feldes, bei hohen u. tiefen Drucken, in einer engen Capillare u. in einer weiten Entladungsröhre, mit einer glühenden u. hohlen zylindr. Kathode, bei elektrodenloser Entladung. Die Linien, welche auf den Wechsel der Versuchsbedingungen am empfindlichsten reagierten, lagen zwischen der H_α - u. H_β -Linie. Ein Teil dieser Linien wurde außer intensiver bei der Entladung in der engen Capillare emittiert, während ein anderer Teil bei dem weiten Entladungsrohr bevorzugt wurde. Kondensatorentladungen u. die Anwendung eines starken magnet. Feldes verstärkte die Intensität jener Linien, welche von der Capillare ausgesandt wurden. Das gleiche bewirkte eine Erhöhung des Gasdrucks. Bei Verwendung der Glühkathode wurden eine Anzahl schwacher Linien verstärkt, was auch bei der elektrodenlosen Entladung der Fall war. Es wurde festgestellt, daß die Liniengruppen, welche in der feinen Capillare verstärkt wurden, dem Funkentypus angehörten u. durch ionisierte H_2 -Moleküle emittiert wurden, während die im weiten Entladungsrohr verstärkten Linien dem Bogenspektrum entsprechen u. durch Emission neutraler Moleküle entstanden waren. (Japan. Journ. of Physics 1. 85 bis 95. Kyoto, Univ.)

BECKER.

Paul Pascal, *Darstellung von Natriummetaphosphat bei niederer Temperatur.* P_2O_5 schwillt in Berührung mit wasserfreiem \ddot{A} . zu einer durchscheinenden kolloidalen M. auf, die sich bald in eine zähe Fl. umwandelt. Dabei entsteht kein einheitliches Prod. Ein Teil davon ist vielmehr in den wenigen Lösungsmm. des Äthylmetaphosphats unl. oder doch wl. u. entspricht vielleicht dem unl. Madrellschen Metaphosphaten. Die kryoskop. Unters. des Äthylmetaphosphats mittels C_2H_5 ergab molekulare Erniedrigungen von 662 bis 692, während die Formel $(C_2H_5PO_3)_6$ die Erniedrigung 648 verlangt. Der Ester leitet sich demnach wahrscheinlich von einer Hexametaphosphorsäure ab u. entspricht den Grahamschen Salzen. A.-freies Na-Alkoholat im geringen Überschuß wirkt heftig auf den Ester unter B. von \ddot{A} . u. einem Na-Salz ein. (Um eine zu starke Erhöhung der Temp. zu vermeiden, gießt man das Äthylmetaphosphat in dünnem Strahl in einen großen Überschuß von \ddot{A} ., in dem pulverisiertes Na-Alkoholat schwimmt. Die Temp. steigt dann nicht über 40° .) Letzteres bildet eine zähe durchscheinende, schwach braungefärbte M., in der Na-Alkoholat punktförmig verteilt ist, welches durch Waschen mit lauwarmen A., \ddot{A} . u. Chlf. zusammen mit den noch vorhandenen Estern der Phosphor- u. der Metaphosphorsäure entfernt werden kann. Indes erhält man erst durch Erhitzen im Vakuum auf $250-300^\circ$ ein absol. reines Salz, welches nicht kristallisiert, sich im W. sehr leicht löst, neutral reagiert u. alle charakterist. Eigenschaften der gewöhnlichen Metaphosphate zeigt. Die kryoskop. Unters. seiner wss. Lsg. führt zu dem Ergebnis, daß das Salz vollständig dissoziiert ist u. die Lsg. die Ionen Na^+ u. PO_3^- enthält. Das Salz, bei dessen Darst. die Temp. 50° kaum überschritten wurde, hat demnach die Formel $NaPO_3$. Seine Eigenschaften ändern sich beim Erhitzen von 800° nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1398—1400.)

BÖTTGER.

Ettore Artini, *Über die Krystallform des Natriumchlorittrihydrates.* Die in feuchter Luft hygroskop., in trockener Luft zersetzlichen Krystalle von $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ müssen sehr schnell gemessen werden. Sie sind triklin pinakoidal prismat. Gut spaltbar. $a:b:c = 0,4041:1:0,6353$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 65—67. 1922.)

BISTER.

G. C. A. van Dorp, *Gleichgewicht in dem System der vier Komponenten Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Lithiumsulfat und Wasser bei 30° .* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 73. 284. 86. 109; C. 1910. II. 366. 1914. I. 1244.) Die Gleichgewichte von je 3 Komponenten werden in Figuren dargestellt u. die Analysenergebnisse in zahlreichen Tabellen wiedergegeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 765—74. Katwijk aan Zee.)

JOSEPHY.

J. C. McLennan und D. S. Ainslie, *Über das Fluorescenz- und Absorptionsspektrum von Caesium und anderer Alkalielemente.* Vf. nehmen mittels eines gewöhnlichen Hilgerschen Prismas die Spektren der Alkalidämpfe auf. Dabei zeigte sich, daß K u. Na in jenem Bereich, welcher langwelliger ist als die ersten Glieder ihres Dubletts, ein Absorptionsspektrum besitzen. Bei Rb decken sich die Messungen mit einer früheren Best. von CARTER (Physikal. Ztschr. 11. 632; C. 1910. II. 545). Vier Banden wurden noch neu dazu ermittelt. Das Absorptionsspektrum des Cs liegt in der Nähe u. auf der kurzwelligen Seite von den ersten Gliedern der Dublettenserie. Bei Li liegt es im Ultraviolett. Die Fluorescenzspektren von K , Rb u. Cs wurden neu bestimmt. Wegen des Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 103. 304—14. Toronto, Univ.)

BECKER.

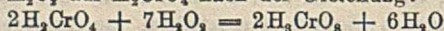
Jean Barbaudy, *Bemerkung über das Gleichgewicht Wasser-Kaliumchlorid-Kaliumnitrat, Calciumnitrat und Calciumchlorid.* Die Isotherme des Systems $H_2O-HCl-KNO_3$ bei 30° wurde bestimmt, bei derselben Temp. wurde auch das Gleichgewicht $H_2O-CaCl_2-KCl$ untersucht. Die Unbeständigkeit des Salzes $CaCl_2 \cdot 6aq$,

das durch Umwandlung von $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ entsteht, wird durch die Ggw. geringer Mengen KCl beträchtlich erhöht. Die Unters. des ternären Systems $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bereitete dadurch Schwierigkeiten, daß die Viscosität der Lsg. so groß war, daß die Trennung der Krystalle unmöglich war. Ferner wurden mittels der synthet. Methode die quaternären Gleichgewichte $\text{KCl}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaCl}_2-\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ bei 30° untersucht. Sämtliche Ergebnisse sind in Figuren u. zahlreichen Tabellen angeführt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 638—42. Paris.) JOSEPHY.

Maurice L. Huggins, *Die Krystallstruktur von Aragonit (CaCO_3) und verwandten Mineralien*. Für Aragonit wird eine Struktur entwickelt, die gut mit den beobachteten Tatsachen vereinbar ist. Wie im Calcit ist jedes C-Atom (durch je 2 Elektronenpaare = Valenzbindung) mit 3 O-Atomen, jedes O-Atom mit 2 Ca- u. einem C-Atom u. jedes Ca- mit 6 O-Atomen an den Ecken eines irregulären Oktaeders verbunden. Die Verzerrungen der Struktur gegenüber dem Calcit sind beträchtlich. Vf. behandelt ihre Größe u. mutmaßlichen Ursachen. Die Spaltbarkeit des Aragonits läßt sich mit den früher entwickelten Prinzipien (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 303; C. 1923. III. 609) vereinbaren. — Für die dem Aragonit isomorphen Mineralien *Strontianit*, *Witherit* u. *Cerussit* werden die Dimensionen u. inneratomaren Abstände berechnet. Vf. zeigt Übereinstimmung dieser Strukturen mit seiner Theorie, daß die Elektronengruppen einer Atomshale sich entgegengesetzt zu den Flächen des in der darunterliegenden Elektronenschale gebildeten Elektronenpolyeders anzuordnen suchen. (Physical Review [2] 19. 354—62. Berkeley [Cal.]) FRANKENBURGER.

J. A. Carroll, *Notiz über die Serienspektren der Aluminiumgruppe*. Vf. nehmen das Absorptionsspektrum des Tl-Dampfes u. das Emissionsspektrum des Tl-Bogens auf. Aus den Ergebnissen schließen sie, daß bei der Al-Untergruppe (Ga, In, Tl) der normale Zustand des Atoms mit der 1π Bahn korrespondiert u. nicht mit der 1σ Bahn, wie bei den Alkalimetallen. Dies steht im Einklang mit der letzten Entw. der Bohrschen Theorie. Wegen des Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 103. 334—38. Cambridge, Univ.) BECKER.

Geoffrey N. Ridley, *Perchromsäure*. Man hat der Überchromsäure die Formeln HCrO_5 u. H_2CrO_6 gegeben. Eine Verb. von der letzteren Formel kann bei Ggw. von überschüssigem H_2O , auf H_2CrO_4 nach der Gleichung:



entstehen; anderenfalls bildet sich die Verb. von der wahrscheinlicheren Formel HCrO_6 . Bei der Einw. eines Alkalicarbonats auf die äther. Lsg. der Perchromsäure entsteht unter Entw. von O_2 u. CO_2 das Alkalichromat. Das Na-Salz der Perchromsäure, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, kann durch Einw. von Na_2O_2 auf die Paste von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gewonnen werden. Die Lsg. der Perchromsäure reagiert auf Lackmus sauer u. wirkt heftig auf Mg ein, wobei unter Entw. von O_2 MgCrO_4 entsteht, von dem ein Teil in MgCr_2O_7 umgewandelt wird. Auf Cu ist sie ohne Wrkg. Läßt man P auf die äther. Lsg. wirken, so bleibt nach dem langsamen Verdampfen des Ä. ein grüner Rückstand, der nach seinem chem. Verh. Chromphosphid sein kann. Nascierender H reduziert die Perchromsäure zu H_2CrO_4 . Starke H_2SO_4 zerstört die blaue Verb.; unter O_2 -Entw. bildet sich $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. W. wirkt langsam auf die blaue Lsg. ein, aus der die Säure namentlich beim Umschütteln allmählich entfernt wird. Das W. färbt sich blaß purpurn, dann bräunlichrot, woraus zu schließen ist, daß die wss. Lsg. entweder H_2CrO_4 oder $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthält. Hinsichtlich der Haltbarkeit der Säure gilt die Regel, daß diese bei der gel. Säure durch das Lösungsm., bei der freien Säure durch die Temp. bedingt ist. Wird die Lsg. von CrO_3 in Methyläther bei -30° mit der 97% ig. Lsg. von H_2O , behandelt, so scheiden sich blaue Krystalle aus, die vermutlich Perchromsäure sind. Wird andererseits die

gefrorene Lsg. $K_2Cr_2O_7$ bei -12° mit entsprechend abgekühltem u. angesäuertem H_2O , behandelt, so färbt sich darüber geschichteter Ä. tiefblau. Gießt man diesen Ä. dann ab, so scheiden sich aus ihm zwischen -20 u. -25° blaue Kristalle ab, die nach ihrer Entfernung aus dem Kältebad rasch schmelzen. (Chem. News 127. 81—82.)

BÖTTGER.

E. K. Rideal und R. G. W. Norrish, *Die Photochemie des Kaliumpermanganats*. I. Teil. *Anwendung des Potentiometers zum Studium der photochemischen Umwandlung*. Mit Hilfe eines Potentiometers wurde das Potential gemessen, welches die zu untersuchende $KMnO_4$ -Lsg. mit einer $O_2(Pt)$ -Elektrode gegen eine Kalomelektrode gab. Dabei zeigte es sich, daß bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht (Quarz-Hg-Lampe) eine bemerkenswerte Änderung des Potentials eintritt, welche nach dem Aufhören der Belichtung wieder zurückgeht. Bei der photochem. Zers. der $KMnO_4$ -Lsg. bildet sich ein brauner Nd. von der Zus. $K_2O \cdot 2MnO_2$ u. ein rotes Sol von MnO_2 u. K_2MnO_4 in der Lsg. Durch die freiwerdende KOH wird der p_H der ursprünglichen Lsg. geändert, wodurch der Wechsel in der EMK. bedingt ist. Die Zers. selbst verläuft monomolekular in dem Gebiet der verwendeten Konz. (n. $1/100$ bis n. $1/2500$). Die Geschwindigkeitskonstante dieser Rk. ergab sich nach zwei verschiedenen Methoden zu $K = 0,00152$ im Mittel. Ein Ansäuern der $KMnO_4$ -Lsg. mit H_2SO_4 beschleunigt die photochem. Zers., welche dann nach einem nullmolekularen Gesetz vor sich geht. Dieser Unterschied gegenüber dem Verh. der neutralen Lsg. scheint seine Ursache darin zu haben, daß in saurer Lsg. kein kolloidales MnO_2 gebildet wird. Andere Salze, welche nach dieser Methode auf die Lichtempfindlichkeit geprüft wurden, wie NH_4NO_3 , $UO_2(NO_3)_2$, $KClO$ zeigten ein ähnliches Verh. Der Temp.-Koeffizient dieser Rkk. ist sehr klein. Bei 0° ist K nur um ein Geringes höher als bei 25° . (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 342—66.)

BECKER.

E. K. Rideal und R. G. W. Norrish, *Die Photochemie des Kaliumpermanganats*. II. Teil. *Über die Energetik der Lichtzeretzung des Kaliumpermanganats*. (I. vgl. vorst. Ref.) Mittels eines Fe-Bogens wird das Absorptionsspektrum des $KMnO_4$ im Ultraviolett bestimmt. Es enthält zwischen 3800 u. 2700 eine Bande mit einem starken Maximum bei 3130. Bei 2600 schließt sich gegen das kurzwelligere Spektrum eine zweite Bande an. Durch Messung des Potentials einer $1/100$ n. Lsg. nach gewissen Belichtungszeiten wurde festgestellt, daß das sichtbare Spektrum einer Quecksilberlampe keinen Einfluß auf die Lsg. hat. Nur die Linie 3128 des Hg-Spektrums ist photochem. wirksam. Nach der Belichtung war das Potential der Lsg. von 0,720 auf 0,500 Volt gesunken. Aus den Verss. von LADENBURG (Physikal. Ztschr. 3. 525; C. 1904. II. 874) berechnen Vff. die von der Linie 3128 absorbierte totale Energie zu $6,24/48,74$, die vom gesamten ultravioletten Spektrum (3663 bis 2536) absorbierte Energie zu $16,24/48,74$ der gesamten Energie. Vff. messen die durch eine $1/100$ n. $KMnO_4$ -Lsg. absorbierte Energie, indem sie das geschwärzte Gefäß eines Luftthermometers mit einem Anilinmanometer verbinden. Zwischen dieser Radiometerkugel u. der Quarzlampe befindet sich ein doppelwandiges Quarzgefäß, welches die lichtempfindliche $KMnO_4$ -Lsg. enthält. Dieses Reaktionsgefäß ist mit W. gekühlt. Gemessen wurde die Differenz am Anilinmanometer zwischen 2 Verss. mit $1/100$ n. $KMnO_4$ u. Wasser. Durch Eichen war festgestellt worden, daß ein Druckunterschied von 1 cm Anilin $2,53 \cdot 10^4$ erg/Sek. entspricht. Für die $KMnO_4$ -Lsg. ergab sich die auf diese Weise bestimmte gesamte absorbierte Energie zu $1,13 \cdot 10^5$ erg/Sek., wobei Korrektur für die Reflexion der geschwärzten Radiometerkugel u. für die Lichtbrechung in Quarz u. W. angebracht wurden. Aus der früher berechneten Geschwindigkeitskonstante des monomolekularen Zerfalls des $KMnO_4$ bei Belichtung mit der 3128 Linie ($K = 0,00154$) ergibt sich, daß $1,30 \cdot 10^{15}$ Mol. in der Sekunde zers. werden. Da die von dieser

Linie absorbierte Energie 6,24/48,74 der Gesamtenergie beträgt, u. infolgedessen die von der Lsg. absorbierte Energie der 3128 Linie $1,35 \cdot 10^4$ erg/Sek. beträgt, berechnen Vff. die Anzahl der Quanten, welche von dieser chem. wirksamen Wellenlänge absorbiert wurden, zu $2,30 \cdot 10^{15}$ in der Sekunde. Das sind pro Mol. 2 Quanten. Weiter wurden Gemische von $KMnO_4$ u. $C_2H_4O_2$ in schwefelsaurer Lsg. untersucht. Im Ultraviolett sind diese bedeutend empfindlicher als im sichtbaren Licht. Doch sind auch Wellenlängen, welche auf $KMnO_4$ allein nicht wirksam sind, bei den Gemischen photochem. aktiv. Der Mechanismus des Zerfalls des MnO_4^- -Ions wird an Hand der experimentellen Ergebnisse diskutiert. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 366—82.) BECKER.

Ferruccio Zambonini, *Die Isomorphie des Kaliumfluorborates und des Kaliumpermanganates*. Bei LANGMUIR (Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 1543; C. 1920. I. 356) wird die Bezeichnung „Isomorphismus“ in einem ungewöhnlichen Sinne gebraucht. Gegenüber BARKER (Journ. Chem. Soc. London 101. 2484; C. 1913. I. 1056) wird die Priorität beansprucht betr. den Hinweis auf die Gestaltähnlichkeit zwischen den Krystallen von KBF_4 , $KClO_4$, KJO_4 u. $KMnO_4$. Die tatsächliche Isomorphie von KBF_4 u. $KMnO_4$ wird bewiesen durch die Herst. von Mischkrystallen dieser Salze, die durch Krystallisation aus einer h. Lsg. gleicher Mengen von beiden erhalten wurden. Zuerst fallen durch $KMnO_4$ in wechselnder Stärke hellpurpurn bis violett gefärbte KBF_4 -Krystalle aus. Dann bilden sich kleine stärker gefärbte weinrote Mischkrystalle, die bis 0,4% $KMnO_4$ enthalten. Die dritte Fraktion besteht aus fast reinen $KMnO_4$ -Krystallen, die einen Kern von weinrotem Fluorborat enthalten. Die Analyse ergibt aber höchstens Spuren von KBF_4 . Die Löslichkeit von $KMnO_4$ in KBF_4 im festen Zustande ist also sehr gering, die von KBF_4 in $KMnO_4$ praktisch gleich null. [Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 67—73. 1922. Turin, Univ.] BISTER.

John Missenden und F. E. Liechti, *Einige Eigenschaften der Silbermetaphosphate*. Vff. haben das *krystallwasserhaltige Silber-di- u. -trimetaphosphat* $Ag_2P_3O_8 \cdot H_2O$ u. $Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$ durch Einw. der Lsgg. von $AgNO_3$ auf die Lsgg. von Na-di- u. trimetaphosphat dargestellt. Beide Salze krystallisieren. Das Trimetaphosphat verliert bei 100° 64,2% seines Wassergehaltes, nimmt aber den größeren Teil davon aus der Luft wieder auf, ohne beim Wiedererhitzen auf eine ähnliche Temp. einen weiteren Verlust zu erfahren. Beim Schmelzen entweicht das gesamte Krystallw. Das *Silberhexametaphosphat*, $Ag_6P_6O_{18}$, wird in Form gallertartiger weißer Flocken erhalten, die in W. unl. sind. Es kann in *Silbertetraphosphat*, $Ag_4P_4O_{12}$, u. eine saure Lsg. gespalten werden. Bei der Einw. von $AgNO_3$ auf das wl. Na-dimetaphosphat bildet sich das *Silberdekametaphosphat*, $Ag_{10}P_{10}O_{30} \cdot 8H_2O$, welches den größeren Teil seines Gehaltes von W. beim Erhitzen auf 135° verliert. Das Dekaphosphat mit 4 Mol W. ist am beständigsten. Bei der Einw. von $AgNO_3$ auf $Na_2P_2O_7$ entstehen außerdem *Natrium-Pentasilberhexametaphosphat*, $NaAg_5P_5O_{15}$, u. *dinatriumtetrasilberhexametaphosphat*, $Na_2Ag_4P_4O_{12}$. Von den entsprechenden Kaliumsalzen existiert mit Sicherheit nur das letztere, $K_2Ag_4P_4O_{12}$. Bei der Einw. von h. W. auf $Ag_6P_6O_{18}$ entsteht, wie W. HENNEBERG angibt, *Silberpyrometaphosphat*, $Ag_4P_2O_7 \cdot Ag_2P_2O_7$, indes besteht die zähe, grau gefärbte M. zu 60% aus *Silbertetraphosphat*, $Ag_4P_4O_{12}$. (Chem. News 127. 98.) BÖTTGER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Waldemar T. Schaller, *Argentojarosite, ein neues Silbermineral*. Das Mineral, das sich in zum Abbau genügender Menge in der Titanic Standard Grube in Dividend-Utah findet, ist hexagonal, optisch einachsigt negativ, von gelbbrauner Farbe. Seine Zus. entspricht der Formel $Ag_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 233. U. S. Geological Survey.) ZICKERMANN.

Maurice L. Huggins, *Die Krystallstrukturen von Markasit (FeS_2), Arsenopyrit ($FeAsS$) und Loellingit ($FeAs_2$)*. Vf. schlägt für Markasit eine, mit allen experimentellen Daten vereinbare Anordnung der Atome u. Valenzelektronen vor, die sehr der im Pyrit vorliegenden ähnelt. Die S-Atome sind paarweise angeordnet, jedes S-Atom ist durch Elektronenpaare an 1 S- u. 4 Fe-Atome, jedes Fe-Atom an 6 S-Atome gebunden. Mit Benutzung der Gitterkonstanten des Pyritgitters wird die D. berechnet, der erhaltene Wert ist innerhalb der Versuchsfehler gleich dem beobachteten. Die Verzerrungen der Atome im Krystallgitter werden diskutiert. Die Strukturen von $FeAsS$ u. $FeAs_2$ werden bzgl. der Dimensionen des Elementarparallelepipedes unter Annahme der gleichen Anordnung wie beim Markasit ausgewertet. (Physical Review [2] 19. 369—73. Berkeley [Cal.] FRANKENBURGER.

Percy A. Wagner, *Descloizit aus Südwest-Afrika*. Physiographie u. chem. Zus. von zwei Proben Descloizit, die bei Grootfontein in Südwestafrika gefunden waren. Wegen der physiograph. Beschreibung muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Die chem. Zus. der ersten von der Farm Olifantsfontein West stammenden Mineralprobe entspricht der Formel $2PbO \cdot 2(Zn, Cu)O \cdot V_2O_5 \cdot 2HO$. Das Mineral enthält somit äquivalente Mengen von PbO einerseits, $ZnO + CuO$ andererseits. Die zweite Probe, die von der Farm Abenab stammte, stellte eine Breccie dar, in der Drusen von wenigstens 4 sich durch ihre Farbe unterscheidenden Descloizit-Varietäten eingesprengt waren, die sich nur durch ihren Gehalt an Cu zu unterscheiden scheinen. Die Analyse einer Probe des aufbereiteten Erzes, in dem wahrscheinlich alle 4 Varietäten enthalten waren, ergab 51,81% PbO , 18,06% ZnO , 1,10% CuO , 20,60% V_2O_5 , 0,08% P_2O_5 . (Chem. News 127. 100—3.) BÖTTGER.

Pufahl, „Germanit“, ein Germanium-Mineral un.-Erz von Tsumeb, Südwest-Afrika. Unters. eines in der sogen. Fahlerzpartie gefundenen sulfid. Cu-Erzes, in dem ein dem Argyrodit sehr nahe kommender Gehalt von Ge festgestellt wurde. Das dunkel-rötlichgraue, mattglänzende Mineral ist stets mit einem Zn-haltigen Arsenfahlerz verwachsen. D. 4,46, Zus.: Cu = 45,40%, Fe = 7,22, Ge = 6,20, S = 31,34, As = 5,03, Zn = 2,61, Pb = 0,69 u. SiO_2 = 0,75%. (Metall u. Erz 19. 124—25. 1922. Charlottenburg.) WILKE.

E. Grill, *Riebeckit aus dem Minental (Germanascatal)*. Die schwarzen, fast metall. glänzenden prismatic, bis 7 mm langen Krystalle sind ganz undurchscheinend. Sie finden sich bündelartig in einem stark quarzhaltigen chloritoiden Schiefer, der mit Pyrit u. Limonit durchsetzt ist. Pleochroismus tiefblau — veil — blaß grünlichgelb. Brechung ziemlich stark, schwach doppeltbrechend. Zus. 13 SiO_2 , 2 $(Fe^{++}, Al)_2O_3$, 4 $(Fe^{++}, Mg, Ca, Mn)O$, 3 $(Na, K, H)_2O$. Während gewöhnlich angenommen wird, daß das Mineral aus Ägirin-Moll., $NaFe^{++}(SiO_3)_2$ und Moll. $Fe^{++}SiO_3$ besteht, hält Vf. es für eine Vereinigung der Moll.: $2Fe^{++}_2(SiO_3)_3 + 4Fe^{++}SiO_3 + 3Na_2SiO_3$. Die Riebeckite verschiedener Fundorte wechseln stark in der Zus. Im Gegensatz zum vorliegenden wurden die meisten Riebeckite zusammen mit Ägirin gefunden, mit den sie meist verunreinigt waren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 137—42. 1922. Florenz, Hochschule.) BISTER.

A. Brusoni, *Zebedassit, ein neues Silicathydrat des Aluminiums und Magnesiums von Zebedassi im Apennino Pavese*. Das Mineral, das in faserigen weißen Aggregaten von Seidenglanz die Spalten eines veränderten Gesteins granitischen oder gneissischen Ursprungs füllt, hat die Zus. $4H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5MgO \cdot 6SiO_2$. Härte 2. (Riv. min. crist. Ital. 50. 74—79; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. I. 21. Ref. MILLOSEVICH.) ZICKERMANN.

E. S. Shepherd, *Zwei Gasproben vom Mauna Loa*. 2 Gasanalysen von Proben, die von T. A. JAGGAR im Oktober 1919 dem Mauna Loa-Krater entnommen wurden, zeigen den hohen Oxydationsgrad (H_2 u. CO fehlen fast ganz), den hohen Gehalt an SO_2 (2,08 u. 8,12%) und H_2O (75,44 u. 67,43%) des Gases; CO_2 fehlt im Gegen-

satz zu den Gasen der italien. Vulkane. (Bull. Hawaiian Volc. Observ. 8. Nr. 5; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. I. 79. Ref. W. EITEL.) ZICKERMANN.

E. S. Shepherd, *Die Zusammensetzung der Gase des Kilauea*. Gasentnahmen vom Kilauea aus dem Jahre 1917 zeigen: CH_4 ist in nicht größerer Menge als 0,2% vorhanden. Die Menge von CO ist geringer als die von H_2 ; sehr wenig seltene Gase u. Cl_2 , dagegen S_2 in einer Best. zu 8%; H_2O findet sich immer in großer Menge. (Bull. Hawaiian Volc. Observ. 7. Nr. 7; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. I. 80. Ref. W. EITEL.) ZICKERMANN.

Maurice Perrin und Paul Mathieu, *Grundsätze für die Klassierung der Mineralwässer*. Die bisherige Einteilung lediglich nach den chem. Bestandteilen wird den biolog. u. therapeut. Eigenschaften nicht gerecht. Es müssen auch die physikal. Konstanten berücksichtigt werden, in erster Linie die molekulare Konz. u. die Temp. Bzgl. der Mineralbestandteile ist zu unterscheiden, ob sie in Gleichgewichtsverhältnissen vorliegen, „isochremat. Wässer“, oder ob ein oder mehrere Elemente deutlich überwiegen u. dadurch dem W. ihre dominierenden therapeut. Eigenschaften verleihen, „anisochremat. Wässer“; die letzten kann man nach den dominierenden Anionen oder Kationen einteilen. Schließlich können die Wässer durch Ggw. eines dominierenden Gases oder durch ungewöhnliche Radioaktivität charakterisiert sein. Nach diesem Schema wird die Definition einiger französisch. Mineralwässer gegeben. (C. r. soc. de biologie 88. 761—63. Nancy, Fac. de méd. Brides, Stat. hydromin.) SPIEGEL.

Mario Betti und G. B. Bonino, *Chemisch-physikalische Prüfung und Analysen des Wassers von Doccione dei Bagni Caldi (Bagni di Lucca)*. Die vom „Colle“ (di Corsena), einem Ausläufer der toscan. Appenninen, entspringenden Quellen von Bagni di Lucca sind in ihrer Zus. gleich u. nur in der Temp. verschieden. Das W. der Quelle von „Doccione dei Bagni Caldi“ ist farblos, geruchlos, klar u. von bittersalzigem Geschmack; es führt einige ockerfarbig-rotbraune Flocken mit, die sich als Schlamm absetzen u. zu Heilzwecken Verwendung finden. D_{15}^4 : 1,0023. Gefrierpunkt: $-0,11^\circ$. Osmot. Druck: 1,332 Atm. Spezif. elektr. Leitfähigkeit: $K_{25^\circ} = 0,0049$. Mittlerer Dissoziationsgrad aus dem Gefrierpunkt: $\alpha_A = 0,79$, aus der elektr. Leitfähigkeit $\alpha_K = 0,72$. Radioaktivität: 1,74 Macheeinheiten pro Liter. Stündliche Radioaktivität 18,7 mg/Min. RaBr₂ oder 1370 Millimikrocurie. Gehalt der Grottenluft an Emanation: 14,81 Millimikrocurie pro cbm. Heliumabgabe der Quelle: 24,93 ccm stündlich. Fester Rückstand bei 110° : 3,3751 g pro Liter, bei 180° : 3,0989 g (berechnet aus der elektr. Leitfähigkeit: 3,082 g), nach Erhitzen auf Rotglut u. Behandlung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: 0,0610 g, also flüchtige Substanz: 0,0379 g; der völlig weiße Rückstand verändert sich nicht beim Erhitzen. — Das W. reagiert neutral, nach längerer Zeit alkal.; beim Stehen trübt es sich nicht, wohl aber beim Erhitzen unter verstärkter alkal. Rk. H_2S , NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_3PO_4 , HBr , HJ , Borsäure, arsenige Säure u. O_3 fehlen; Fe, Al, K, Li, Si u. organ. Substanz sind in Spuren vorhanden. 1 Liter W. enthält bei 0° u. 760 mm Druck: 8,65 ccm CO_2 , 3,21 ccm O_2 , 9,459 ccm N_2 , 0,1905 ccm Ar u. 0,0105 ccm He, zusammen 21,52 ccm. Die in 1 Liter gefundenen Ionenmengen finden in der Summengleichheit der zugehörigen H_2 -Werte ihre Bestätigung. Ferner haben die Vff. die wahre u. mutmaßliche Konz., die Leitfähigkeitsfaktoren (Beweglichkeit), den Dissoziationsgrad, die Verteilung von Ionen u. Molekülen u. die spezif. Leitfähigkeit der gel. Substanzen untersucht u. in Tabellen zusammengestellt, wobei die Gesamtsumme der Millimole u. der spezif. Leitfähigkeiten mit den auf andere Weise erhaltenen Werten gut übereinstimmt. Folgende Zus. halten sie für die in 1 Liter W. der Quelle gel. Salze für wahrscheinlich (g in Liter): Ca^{++} 0,276224, Mg^{++} 0,04232, Na^+ 0,366860, SO_4^{--} 1,029368, Cl^- 0,233462, HCO_3^- 0,323118; Na_2SO_4 0,123038, NaCl 0,004625,

NaHCO_3 0,013204; CaSO_4 0,764032, CaCl_2 0,028435, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 0,079062; MgSO_4 0,131868, MgCl_2 0,004765, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 0,014804; außerdem Spuren von Li, K u. Si. (Gazz. chim. ital. 53. 437—52. Genua.)

DEHN.

T. W. Vaughan, *Chemische und organische Ablagerungen des Ozeans*. Vf. erörtert die Möglichkeiten einer Kalkabscheidung aus dem Ozeanwasser, das, von großen Tiefen u. wohl auch von der Oberfläche der Polarmeere abgesehen, mit CaCO_3 gesätt. ist. Er gibt eine tabellar. Übersicht der chem. Zus. der organ. Kalkgebilde, die bei Murray Island, Australien, auftreten. (Bull. Geol. Soc. Amer. 28. 933—44; N. Jahrb. f. Mineral. 1923. I. 56. Ref. WETZEL.) ZICKERMANN.

Gustavo Cumin, *Über zwei Lavaströme aus der Umgebung von Manziana (Latium)*. Petrograph. Beschreibung zweier Leucitite, die sich im wesentlichen nur durch den Fortschritt ihrer Umwandlung unterscheiden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 43—47. 1922.)

BISTER.

N. Passerini, *Über die chemische Zusammensetzung der Koralle von Tirreno*. Die südlich von Livorno stammende Koralle wurde sorgfältig getrocknet, gereinigt u. ihre Zus. ermittelt. Die Analysenwerte weichen von älteren, von VOGEL, WATLING u. FISCHER herrührenden Angaben ab u. sind folgende: | W. = 0,6000%, organ. Substanz = 2,545%, CaCO_3 = 85,495%, MgCO_3 = 9,102%, CaSO_4 = 1,230%, andere mineral. Bestandteile (Cl, Oxyde von Ca, Mg, Na, Al, Fe u. Mn) u. Verluste = 1,028%. (Gazz. chim. ital. 53. 35—40. Scandicci [Florenz], Landwirtschaftl. Inst.)

SZEGÖ.

D. Organische Chemie.

Charles A. Kraus, *Über die Natur der freien Radikale*. Die freien Radikale, z. B. Triphenylmethyl, besitzen amphotere Eigenschaften, in Ggw. stark elektro-negativer Elemente verhalten sie sich elektropositiv, während sie in Ggw. elektro-positiver Elemente, z. B. der Alkalimetalle, elektronegativ wirken. Sie zeigen in ihrem Verh. große Ähnlichkeit mit dem Wasserstoff, welcher seiner amphoteren Eigenschaften wegen den Elementen der 4. Gruppe näher steht, als denen der 1. oder 7., mit denen er in der Wertigkeit übereinstimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 588—93. Worcester [Mass.], Univ.)

JOSEPHY.

F. M. Jaeger, *Über das Drehungsvermögen der chemischen Verbindungen in Beziehung zu ihrer molekularen Struktur und der Theorie der sogenannten asym-metrischen Atome*. Zusammenfassender Vortrag des gegenwärtigen Standes. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 853—900.)

SIELISCH.

Raymond Delaby, *Über die Alkylglycerine. I. Darstellung der Vinylalkylcarbi-nole*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1923. III. 114.) Neben den erwarteten ungesätt. Alkoholen entstehen stets zähe Prodd., die bei Dest. unter gewöhnlichem Druck zurückbleiben, teilweise aber unter vermindertem Druck destil-lieren. Näher untersucht wurde das unter 18 mm bei 142—144° übergehende Prod. von der Darst. des Vinyläthylcarbinols. Die Analysenwerte lassen auf ein Poly-meres des Vinyläthylcarbinols schließen, die Kryoskop. Best. des Mol.-Gew. deutet auf ein Trimeres. Es entfärbt KMnO_4 . Acetylierung liefert ein Prod., Kp_{10} 148 bis 150°, mit 44,75% $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Benzoylierung ein solches, Kp_{10} ca. 180° mit 40,8% $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ viel Buttersäure neben Propion- u. Essigsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 602—26. Paris, Faculté de Pharm.)

SPIEGEL.

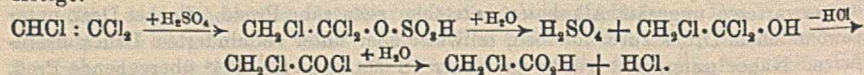
O. Hinsberg, *Über Trimethylentrisulfide*. Vf. kann die Resultate von FROMM u. SCHULTIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 937; C. 1923. I. 1567) in der Hauptsache nicht bestätigen. Daß das „Rohprod.“ aus CH_2O , H_2S u. HCl (F. 216°, wie reiner Trithioformaldehyd) mit jodhaltiger konz. HJ in β -Trithioformaldehyd (F. 247°) übergeht, reiner Trithioformaldehyd. dagegen nicht, ist richtig. (Die dem „Roh-

prod.“ wahrscheinlich beigemengten kleinen Mengen S scheinen Verss. nach nicht die Ursache dieser Erscheinung zu sein.) Daß dem „Rohprod.“ jedoch die Formel $[\text{CH}_2\text{S}]_x + \text{S}$ zukommen soll, wird bestritten. Denn es gibt mit w. $\text{PbO}\cdot\text{NaOH}$ nur eine schwache Schwarzfärbung u. wird wie reiner Trithioformaldehyd von H_2O_2 in Eg. glatt zu *Trimethylentrisulfoxyd*, $[\text{CH}_2\text{SO}]_3$, oxydiert, das nach einmaligem Krystallisieren aus W. völlig rein ist. Nadeln, F. 290° (Zers.) nach wochenlangem Trocknen im Exsiccator, dagegen Bräunung von 230° ab u. F. 276° (Zers.) nach nur kurzem Trocknen. — β -*Trithioformaldehyd* (F. 247°). Durch Red. des Trisulfoxyds (aus „Rohprod.“ oder reinem Trithioformaldehyd von F. 216°) mit brauner HJ (D. 1,96). Schwach gelbe Prismen. Gibt beim Umkrystallisieren die stabile Form von F. 216° . — Die Ansicht von FR. u. SCH. über die Konst. dieser Verb. ist unrichtig. Sie gibt mit $\text{PbO}\cdot\text{NaOH}$ keine Färbung, entgegen der Angabe von FR. u. SCH., die die Verb. aus dem etwas S enthaltenden „Rohprod.“ direkt hergestellt haben. Übrigens stimmen die Analysen von FR. u. SCH. besser für CH_2S wie für $[\text{CH}_2\text{S}]_3 + \text{H}_2\text{S}$. — Vf. zieht folgende Schlüsse: Der α -Trithioformaldehyd existiert in einer stabilen u. einer labilen Form, beide von F. 216° ; letztere wandelt sich in w. Lsgg. in erstere um u. unterscheidet sich von dieser durch das Verh. gegen braune HJ. β -Trithioformaldehyd (F. 247°) ist eine gut charakterisierte Verb., die ebenfalls in w. Lsgg. in die stabile α -Form übergeht. Sämtlichen Formen kommt die gleiche bekannte Struktur zu. Die Theorie des S-Atoms läßt 4 raumisomere Trithioformaldehyde voraussehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1850—52.)

LINDENBAUM.

L. J. Simon und G. Chavanne, *Eine neue Darstellung der Monochloressigsäure*. Mit 90—100% der theoret. Ausbeute läßt sich Monochloressigsäure aus *Trichloräthylen* (in Gasform) durch H_2SO_4 von passender Konz. gewinnen, am besten mit 90—93% ig. bei 160 — 180° . Die Chloressigsäure verteilt sich zwischen der fl. u. gasförmigen Phase, ihre Entfernung aus jener wird durch genügend hohe Temp. u. Überschuß von C_2HCl_3 begünstigt; man kann sie ferner der Lsg. durch Dest. unter vermindertem Druck oder nach genügender Verdünnung durch Ä. entziehen oder sie durch Zusatz von A. in den Ester verwandeln. Übrigens vermindert ihre Ggw. in der H_2SO_4 deren Hydratationsfähigkeit gegenüber C_2HCl_3 nicht, so daß sie nach Ergänzung des abgegebenen W. direkt wieder benutzt werden kann.

Wegen der Notwendigkeit, die H_2SO_4 in einem bestimmten Konzentrationsbereich anzuwenden, u. der Unwirksamkeit anderer Säuren (HCl , H_3PO_4) in konz. Lsg. wird der Prozeß so aufgefaßt, daß zunächst Anlagerung von H_2SO_4 , dann Verseifung der gebildeten Estersäure, Abspaltung von HCl u. weitere Verseifung erfolgt:



Ein ganz anderer Verlauf zeigt sich bei Verwendung von *Oleum*, worin sich nach BÖESEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 15; C. 1913. I. 1185) C_2HCl_3 löst (nach Vf. schon bei gewöhnlicher Temp., falls man rührt u. SO_2 -reicheres *Oleum* verwendet) u. auf Zusatz von W. Sulfochloressigsäure, $\text{SO}_2\text{H} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefert. Fügt man der Lsg. soviel W. zu, daß ca. 90% ig. H_2SO_4 entsteht, u. erwärmt dann allmählich unter vermindertem Druck auf 190 — 200° , so erfolgt eine sehr langsame Dest. von $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 309—11.) SPIEGEL.

M. Volmar, *Photolyse der Weinsäure und der Oxysäuren*. Um zu prüfen, ob die Zers. der Weinsäure durch Licht (vgl. BERTHELOT u. GAUDECHON, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 262; C. 1911. I. 873) den Gesetzen der Photolyse folgt, wurde 1% ig. Lsg. 3 Stdn. den Strahlen einer 110 Volt-Westinghousequarzlampe bei 3 Amp. ausgesetzt. Aus 25 ccm wurden 3,5 ccm Gas (66% CO_2 , 10% CO , 21% H_2)

H₂, 3% KW-stoff im Mittel) erhalten. Es fanden sich in der Fl. flüchtige Aldehyde u. kleine Mengen zuckerartigen reduzierenden Stoffes, der durch Kondensation von CO u. dem aus der Photolyse der OH-Gruppe stammenden H₂ entstanden sein dürfte. Bei Verwendung von Tartraten entwickelt sich weniger Gas u. ohne CO₂, indem hier nur die OH-Funktion angegriffen wird. Ditartrate werden stärker angegriffen als neutrale, aber auch Überschuß von Alkali begünstigt die Zers., wobei das CO ganz in CH₂O u. Kondensationsprodd. verwandelt werden kann, so daß das Gas nur noch H₂ u. KW-stoffe enthält. — Auch bei *Milch-, Citronen- u. Äpfelsäure* verläuft die Photolyse unter gleichen Bedingungen stets unter B. von hexoseartigen nichtflüchtigen reduzierenden Substanzen u. von Gas (weniger reichlich als bei Weinsäure), das stets CO₂, CO u. H₂, die beiden letzten etwa im Verhältnis 1:2, enthält. Der Vorgang wird durch Ggw. von Lichtkatalysatoren (Uranylacetat) beschleunigt. Vielleicht ist das teilweise Verschwinden solcher Alkoholsäuren beim Reifen der Früchte unter Anreicherung reduzierender Zucker durch photochem. Vorgänge zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 176. 742 bis 744.)

SPIEGEL.

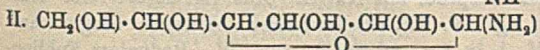
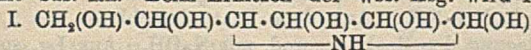
B. de Malleman, *Drehungsvermögen und anomale Dispersion von Weinsäure und Äpfelsäure*. Der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit früher referierten Arbeiten (vgl. C. r. de l'Acad. des sciences 172. 150. 173. 474; C. 1921. III. 719. 1922. III. 344). Die beobachteten Erscheinungen lassen sich vielleicht durch die Anwesenheit einer *Isoweinsäure* (vgl. nebenst. Formel) von anderem Drehungsvermögen in den Lsgg. der Weinsäure erklären. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 18—42. Nancy, Inst. de Physique.)

RICHTER.

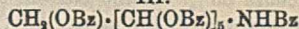
A. Schumk, *Verbindung von Glucose mit Ammoniak*. Nach LOBRY DE BRUYN entsteht aus alkoh. Glucoselsg. mit NH₃-Gas eine mit Glucosamin isomere Verb., die er „Glucosimin“ nannte, entsprechend der Gleichung:



Man hat ihr die Formel I. erteilt. — Vf. erhielt dieselbe Verb. durch Einleiten von NH₃-Gas in gesätt. alkoh. Glucoselsg. u. Zusatz neuer Mengen Glucose jeweils nach der Sättigung mit NH₃. Temp. unterhalb 10°. Nach 2-wöchiger Kühlung auf 3—4° ist die Verb. ausgeschieden. Aus CH₂OH, F. 121—122°, Mol.-Gew. = 180, ll. in k. W. mit bas. Rk. Beim Erhitzen der wss. Lsg. wird NH₃ abgespalten.



III.



Entwickelt mit HNO₃ lebhaft N₂. Gibt mit wasserentziehenden Mitteln (Glycerin, ZnCl₂) kein Pyrrolderiv. — Benzoylierung in alkal. Lsg. liefert eine *Heptabenzoylverb.*, C₆H₅(C₇H₅O)₇O₆N. Aus A., F. 91°. Reduziert nicht, wird nur von sd. alkoh. Lauge verseift. Gibt ein *Nitrosamin*, Öl, im Exsiccator krystallin. erstarrend, F. unterhalb 40°. — Da diese Ergebnisse mit der Formel I. nicht vereinbar sind, schlägt Vf. Formel II. u. die Benennung *i-Glucosamin* vor. Bei der Benzoylierung zu III. (Bz = COC₆H₅) tritt Aufspaltung unter B. von 2 neuen OH-Gruppen ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1817—19.)

LINDENBAUM.

Gabriel Bertrand und **S. Benoist**, *Über die Natur der „Celloisobiose“*. Vf. suchen nachzuweisen, daß die Celloisobiose von OST u. PROSIEGEL (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 100; C. 1920. I. 856) u. OST u. KNOTH (Papierfabr. 3. 25; C. 1922. III. 127) kein neues Disaccharid ist, sondern eine Mischung aus Cellose u. der von Vf. kürzlich aufgefundenen Procellose, was Vf. aus dem Vergleich der Konstanten der 3 Verbb. schließen:

	α_D	Red.-Kraft in % Glucose	F.
Procellose	+22,8°	50	+210°
Cellose	+34°	69,7	+253°
Mischungen beider	von 24—29°	56—64	178—195°
Celloisobiose	+24,6°	63,2	165—195°

Die aus Cellulose durch Acetanhydrid u. H_2SO_4 erhaltene, pulverisierte Mischung wurde bei gewöhnlicher Temp. erschöpfend bis zur konstanten Löslichkeit (0,12 g in 100 ccm) mit 70%ig. A. ausgezogen. Unter diesen Bedingungen ist die Cellose $4\frac{1}{2}$ mal löslicher als die Procellose, die im Rückstand verbleibt u. völlig ident. war mit der früher beschriebenen Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 85—87.)

BOCK.

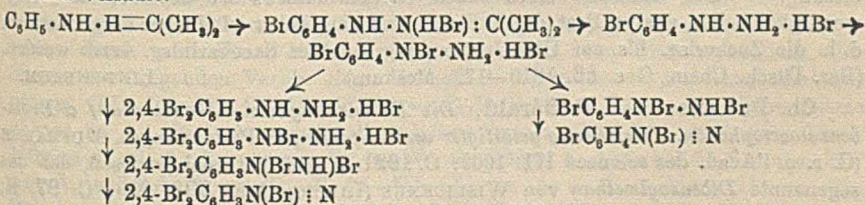
H. Gault und P. Ehrmann, *Die löslichen Celluloseester der höheren Fettsäuren*. Vff. erhielten nach dem bekannten Veresterungsverfahren mit (Fett)-Säurechlorid u. Pyridin aus schwach abgebauter Cellulose (Hydrocellulose) Mono-, Di- u. Triester (der Stearin-, Palmitin- u. Laurinsäure), von denen zunächst nur die Diester beschrieben werden. Bei der Darst. wird die Temp. 2—3 Stdn. auf 110—120° gehalten u. das Rk.-Prod. mit A. ausgefällt, weiße Fasermassen, l. in Bzl. u. Homologen, Chlf., Tetrachloräthan u. Pyridin, unl. in W., A., Aceton, Eg. Werden beim Abdampfen der Lösungsm. in geschmeidigen, durchsichtigen Häutchen erhalten, sehr widerstandsfähig gegen W. *Distearat*, F. 85—90°, *Dipalmitat*, von ungefährem F. 100°, *Dilaurat*, F. 100—110°. Die Bestst. der Mol.-Geww. in Bzl.-Lsg. nach der kryoskop. Methode waren, wie Vff. annehmen, wegen der kolloiden Natur der Lsgg. nicht ausführbar. Vff. betonen die Löslichkeit dieser Ester wie auch der Triester in flüchtigen Lösungsm. Dieses Verb. zeigen die Monoester nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 124—27.)

BOCK.

Emile Votoček und P. Jiru, *Untersuchung über die aromatischen halogenisierten Hydrazine*. I. Über das wahre 3,4-Dibromphenylhydrazin und das vermeintliche 3,4-Dibromphenylhydrazin von Meyer. Die Darst. vollzog sich über Brombenzol, p-Nitrobrombenzol, 3,4-Dibrom-1-nitrobenzol, 3,4-Dibrom-1-aminobenzol u. über das Diazoniumchlorid zum 3,4-Dibromphenylhydrazin, das seinerseits auch von PAUL MEYER (LIEBIGS Ann. 272. 215 [1892]) dargestellt sein sollte. — Vff. führen den Nachweis, daß das 3,4-Dibromphenylhydrazin von MEYER neben seinen angegebenen Derivv. aus der Literatur zu streichen ist, da es nichts weiter als das bekannte p-Monobromphenylhydrazin darstellt. — I. Das wahre 3,4-Dibromphenylhydrazin, $C_6H_3Br_2NH.NH_2$. Aus dem Diazoniumchlorid des 3,4-Dibromanilins mit $SnCl_2$ u. Zerlegung des Reaktionsprod. mit NaOH. Aus Lg. sofort rein. Ausbeute 66%. Gelbe Nadeln aus Lg. F. 75°. Bräunt sich bei sehr langer Aufbewahrung. Ll. in A., Ä., Chlf., l. in Lg., wl. in PAe. u. W. Reduziert Fehling'sche Lsg. in der Kälte. — Chlorhydrat, $C_6H_3Br_2.NH.NH_2.HCl$. L. in A. Zers. bei 215°. — Sulfat, $(C_6H_3.Br_2.NH.NH_2)_2.H_2SO_4$, Zers. bei 180°. — Saures Sulfat, $C_6H_3.Br_2.NH.NH_2.H_2SO_4$, Zers. bei 135°. Beim Vermischen äth. Lsgg. von Base u. H_2SO_4 . — Oxalat, aus 2 g Base u. 0,4 g Oxalsäure in alkoh. Lsg. Wl. in A. u. Ä., Zers. bei 162—163°. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., Zers. bei 154—156. Beim Vermischen äquimolekularer alkoh. Lsgg. — *Monoacetylderiv.*, rötliche Nadeln aus A. F. 181—182°. Ll. in A., wl. in W. u. Ä. Bei mehrstdg. Erhitzen der Base mit Eg. — *Hydrazone*: *Hydrazon des Benzaldehyds*, $Br_2C_6H_3NH.N$: $CH.C_6H_5$, sandiges Krystallpulver, F. 128°. Wl. in PAe. — *Hydrazon des Salicylaldehyds*, $Br_2C_6H_3NHN$: $CH.C_6H_4OH$, gelbes, rötlich schimmerndes sandiges Krystallpulver, F. 190°. L. in A. u. Bzl. — *Hydrazon des Acetons*, ölig. — *Hydrazon der Arabinose*, aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, F. 82—83°. — *Hydrazon der Rhamnose*, $Br_2C_6H_3NHN$: $C_6H_{10}O_4$, F. 153—154°. Ll. in A., Methylalkohol, wl. in W., Ä., PAe. u. Bzl. — *Hydrazon der Glucose*, $Br_2C_6H_3NH.N$: $C_6H_{12}O_6$, weißes

Krystallpulver, aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, F. 165—167°. Daneben entsteht ein Br-ärmerer Körper vom F. 70°. — *Osazon der Glucose.*, gelbe Krystalle aus Phenetol, F. 225—226° (Zers.), wl. in A., ll. in Pyridin u. Eg. Fructose liefert das gleiche Osazon.

II. Das vermeintliche 3,4-Dibromphenylhydrazin von MEYER. Vff. haben die Arbeit von MEYER vollständig nachgeprüft. MEYER verwendet, um 2 Atome Br einzuführen, nur 1 Mol. Brom. Der Körper hat die von MEYER angegebenen Eigenschaften u. den F. 108—109° (Meyer 104°). Im Gegensatz zu MEYER finden Vff. aber genau die für p-Bromphenylhydrazin stimmenden analyt. Werte, das Vff. zum Vergleich nach MICHAELIS darstellten. Gemische mit diesem hatten auch den F. 108°, während das Meyersche Prod. mit dem Dibromphenylhydrazin der Vff. gemischt bei 56° schmolz. MEYER gibt schon die unerwartete Tatsache an, daß sein Prod., was Vff. bestätigen, bei der Red. p-Bromanilin liefert, was sich jedoch zwangsläufig ergeben muß. — Auch das 3,4- u. 2,4-Dibromphenylhydrazin werden unter Entbromung zum p-Bromanilin reduziert. — Die Identität des Prod. von MEYER mit dem nach MICHAELIS dargestellten p-Bromphenylhydrazin wird weiter durch die Übereinstimmung der Acetylverb., der Hydrazone des Benzaldehyds, Salicylaldehyds u. des Acetons erwiesen. — Die Anwendung von 2½ Mol. Brom auf Acetonphenylhydrazon, statt 1 Mol. wie bei MEYER, lieferte wohl ein Dibromphenylhydrazin, jedoch das bekannte 2,4-Dibromphenylhydrazin. Die Einführung von mehr Brom war nicht zu erzielen. — Über den Mechanismus der Einw. von Brom auf Acetonphenylhydrazon. Bei der Nacharbeit der Verss. von MEYER zeigte sich, daß nach Zugabe der Hälfte der angegebenen Brommenge die M. krystallin. wurde. Durch Absaugen konnten 18 g des *Bromhydrats des Aceton-p-bromphenylhydrazons*, aus der Mutterlauge nach 2½ Stdn. noch geringe Mengen silbriger Schuppen des *Bromhydrats des p-Bromphenylhydrazins* dargestellt werden. Letzteres entsteht aus ersterem schon durch W. — Die ersten Stadien der Bromeinw. sind demnach: Bromierung in p-Stellung, wobei der entstehende HBr das Salz bildet, das dann Aceton abspaltet. Die Erklärung für die weitere Einw. des Broms geben die Unterss. von CHATTAWAY (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1065; C. 1909. II. 595), so daß die Gesamteinw. nach folgendem Schema verläuft:

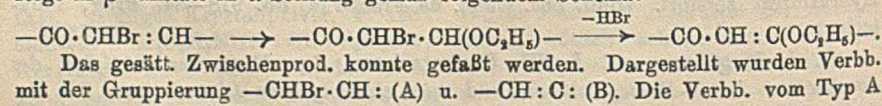


Die tatsächliche Entstehung des 2,4-Dibrombenzoldiazoniumbromids zeigen die Vff., indem sie auf 1 Mol. Acetonphenylhydrazon in Chlf.-Lsg. 6 Mol. Br in Chlf.-Lsg. in der Kältemischung zutropfen. Der fl. Anteil bestand aus Chlf. u. einer Fl., die mit alkal. β -Naphthol einen Farbstoff lieferte, dessen Identität mit dem 2,4-Dibromazo- β -naphthol spektroskop. nachgewiesen wurde. — Die Einführung von mehr als 2 Atomen Br in den Kern ist also unmöglich, da überschüssiges Br den Hydrazinrest zerstört. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 918—34. Prag, Polytechn.)

O. J. Magidson und S. W. Gorbatschow, *Zur Frage der Süßigkeit des Saccharins. Das o-Benzoylsulfimid und seine elektrolytische Dissoziation.* Die Ursache der Süßigkeit des Saccharins ist noch unaufgeklärt. Vff. beschäftigen sich mit der Dynamik des Saccharinmols. Aus der Tatsache, daß konz. Lsgg. relativ

wenig süß, dabei bitterlich schmecken, schließen sie, daß der süße Geschmack nicht dem Mol., sondern seinem Ion eigen ist. In der Tat steigt die Süßkraft des Saccharins, d. h. das Verhältnis seiner Konz. zu der des Zuckers in gleich süßen Lsgg., stark mit der Verd., von 190 fach für die Konz. $\frac{5}{64}$ % bis 675 fach für die Konz. $\frac{5}{3048}$ %. Fast dieselben Zahlen fand PAUL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 43. 137; C. 1922. IV. 260). Wie zu erwarten, besteht ein Parallelismus zwischen der Süßkraft des Saccharins u. den Änderungen seiner mol. Leitfähigkeit (gemessen bei 36,5°). In 0,1% ig. Na-Acetatlg. oder 0,3% ig. Na₂SO₄-Lsg. ist die Süßkraft um ca. 25% geringer, infolge Verminderung des Dissoziationsgrades des Saccharins durch zugefügte Na⁺. Gleichzeitig zeigt sich eine Veredelung des Geschmacks. *K* ist inkonstant. — Noch deutlicher wird der Zusammenhang zwischen Süßigkeit u. Zahl der dissoziierten Moll., wenn das Verhältnis von Süßigkeitsgrad zum Dissoziationsgrad (Süßigkeit des Anions) mit dem von Süßigkeitsgrad zur Saccharinkonz. (Süßigkeit des Mol.) verglichen wird. Die Werte für ersteres variieren nur um das 2fache, die für letzteres um mehr als das 113fache. — Saccharin ist eine starke Säure, stärker als o-Sulfaminobenzoesäure; daraus folgt eine vollkommene Neutralisation der Atome des Isothiazolrings u. eine stärkere Beeinflussung des Imid-H durch Lösungsm. — *N*-Chlorsaccharin. Darst. nach CHATTAWAY (C. 1906. II. 667)* mit kleinen Änderungen. Schmeckt erst nach einigem Verweilen im Munde süß. Das chem. Verh. ist das eines Chloranhydrids einer starken Säure. Mit CH₂OH bei Zimmertemp. (einige Tage) liefert es *N*-Methylsaccharin, F. 130°, das auch aus Saccharin u. p-Toluolsulfosäuremethylester in sd. A. dargestellt werden kann u. bitterlich schmeckt. — Das *N*-Chlorsaccharin ist ein ausgesprochenes Chlorierungsmittel, es führt z. B. Toluol durch 2 std. Kochen fast quantitativ in Benzylchlorid über. — *N*-Saccharinessigsäure, C₉H₇O₅NS. Aus Saccharin, Chloressigsäureäthylester u. etwas Cu-Pulver in 55% ig. A. (Wasserbad, 5 Stdn.) bildet sich der Ester (Nadeln, F. 107°), der mit sd. konz. HCl verseift wird. F. 212–215°. Geschmack säuerlich bitter. *K*: 0,32–0,134 × 10⁻⁴, etwa gleich der der Essigsäure, während Glycin eine ganz geringe Konstante hat. — Die von PAUL (l. c.) beobachtete größere Süßkraft eines Saccharin-Dulcingemisches erklärt sich durch gegenseitige Neutralisation u. dadurch bedingte vermehrte Ionenbildung. — Die Annahme eines süßen Saccharinians ist demnach eine Notwendigkeit. Die analyt. Best. der Süßkraft muß umgekehrt wie bisher vorgenommen, d. h. die Zuckerlsg. bis zur Übereinstimmung mit der Saccharinlsg. verd. werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1810–17. Moskau.) LINDENBAUM.

Ch. Dufraisse und P. Gérald, Die Einwirkung von Alkoholen auf α-Brombenzalacetophenon. Darstellung gesättigter und ungesättigter Verbindungen. DUFRAISSE (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1062; C. 1921. I. 446) hat nachgewiesen, daß das sogenannte Dibenzoylmethan von WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 308. 219; C. 97. II. 261) kein Diketon sein kann. Vff. fanden, daß die Formel nicht C₁₂H₁₂O₂, sondern C₁₇H₁₆O₂ ist u. eine C₂H₅O-Gruppe enthält, wie bereits RUHEMANN u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London 85. 456; C. 1904. I. 1079), u. SLUITER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 371; C. 1905. II. 1178) feststellten. Vff. beweisen die Konst. des sogenannten Dibenzoylmethans durch Synthese des mit ihm ident. Äthylat des Benzoylphenylacetyls, C₆H₅·CO·CH : C(C₆H₅)(OC₂H₅), der Eintritt von Alkoxy l erfolgt in β- anstatt in α-Stellung gemäß folgendem Schema:



*) Druckfehler im Original. Die Redaktion.

sind farblos, die von B gelblich. Die FF. liegen innerhalb der Gruppen unregelmäßig. Der hohe F. des Äthylats in (B) erklärt, weshalb diese Verb. so leicht dargestellt werden konnte im Gegensatz zu den bisher nicht bekannten übrigen Gliedern. Die stereoisomeren Verb. wurden in keinem Falle erhalten, ebensowenig solche mit sekundären Alkoholen u. Phenolen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Rk. sich in einem sehr kleinen Temp.-Intervall abspielt u. bei Verwendung sek. Alkohole bei niedriger Temp. keine Rk. eintritt, bei höheren nur Zers.-Prodd. erhalten werden.

Versuche: Verbb. der Gruppierung (A). α -Brom- β -äthoxybenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5)(OC_2H_5) = C_{17}H_{17}O_2Br$, aus 50 g Brombenzalacetophenon u. allmähliche Zugabe von 1 g (etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Überschuß) Na in 200 ccm A. (abs.) bei -5 bis 0° . Isolierung durch Ausäthern der mit Essigsäure versetzten Mischung. Aus A. sternförmige Krystalle, F. $60-61^\circ$. Sehr hitzebeständig. Kp.₂₋₄ $182-183^\circ$ ohne Zers. Durch Alkali entsteht in der Kälte ein Öl [vermutlich $(C_6H_5)_2CO \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$], das an der Luft in Dibenzoylmethan übergeht u. bei 100° unter Abspaltung von A. Äthoxybenzalacetophenon gibt. In der Hitze entsteht die letztere Verb. direkt. — HBr gibt bei -10° in äth. Lsg. Dibrombenzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CHBr)_2 \cdot C_6H_5$, wodurch ein weiterer Beweis für die Stellung der Äthoxygruppe gegeben ist. — α -Brom- β -methoxybenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5)(OCH_3) = C_{16}H_{15}O_2Br$, aus 30 g Brombenzalacetophenon u. 4 g Na in 250 ccm CH_3OH bei -8 bis -5° . Aus CH_3OH Krystalle, F. $76-77^\circ$. α -Br- β -propoxybenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5)(OC_3H_7) = C_{18}H_{19}O_2Br$, in analoger Weise. Temp. -5 bis 0° . Aus A. Krystalle, F. $95-96^\circ$. — α -Brom- β -butoxybenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5)(OC_4H_9) = C_{19}H_{21}O_2Br$, Temp. 0 bis $+5^\circ$. Aus A. Krystalle, F. $81-82^\circ$. — α -Brom- β -isobutoxybenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_5)[OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2] = C_{19}H_{21}O_2Br$, das Ausäthern mit nachfolgender Reinigung unterbleibt hier, wie auch beim Propanderiv. Temp. 0 bis $+5^\circ$, F. $110-111^\circ$.

Verbb. der Gruppierung (B). Möglichkeiten der Darst. sind: Rk. eines Na-Alkoholates in h. Lsg. mit I. den beiden Dibromverbb. des Benzalacetophenons, II. α -Brombenzalacetophenon, III. α -Brom- β -alkoxybenzylacetophenon, IV. Benzoylphenylacetylen (nach MOUREU u. BRACHIN). Letztere Methode liefert die reinsten u. am besten kristallisierenden Prodd. — Die folgenden, gelb gefärbten Verb. erleiden durch verd. Säure leicht Hydrolyse unter B. von Dibenzoylmethan. Der letzten der folgenden Verbb. liegt ein sek. A. zugrunde. — β -Äthoxybenzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5)(OC_2H_5) = C_{17}H_{16}O_2$, nach (I.) aus 30 g Dibromacetophenon in h. absol. A. durch allmählichen Zusatz einer Lsg. von 4,9 g Na in 150 ccm absol. A., Zusatz von Eg. u. W., ausäthern u. dest. bei $5-6$ mm u. 209° . Aus A. gelbliche Krystalle, F. $77-78^\circ$. Ll. in A. u. Ä. — Nach (II.) aus 30 g Brombenzalacetophenon in 20 ccm A. u. 2,5 g Na in 100 ccm A. — Nach (IV.) aus 10 g Benzoylphenylacetylen u. $\frac{1}{10}$ Mol. Na-Äthylat pro Mol. — β -Methoxybenzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5)(OCH_3) = C_{16}H_{14}O_2$; gelbliche Krystalle, F. 65 bis 66° . — β -Propoxybenzalacetophenon, $C_{18}H_{18}O_2$, aus auf -10° abgekühltem PÄe. Krystalle, F. $59-60^\circ$. — β -Butoxybenzalacetophenon, $C_{19}H_{20}O_2$, Fl., Kp.₂₋₃ 204 bis 206° . — β -Isobutoxybenzalacetophenon, $C_{19}H_{20}O_2$, nach (IV.), Fl., Kp.₂₋₃ $195-197^\circ$, aus A. Krystalle, F. $55-56^\circ$. — β -Isopropoxybenzalacetophenon, $C_{18}H_{18}O_2$, nach (IV.), Fl., Kp.₂₋₃ $180-183^\circ$. Aus A. Nadeln, F. $49-50^\circ$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1235-1304. 1922. Paris, Collège de France) BOCK.

S. Nametkin und Anna Jarzeff, Über einige Derivate des 1-Methylcyclohexens-1. Vff. haben eine systemat. Unters. über die Konfiguration der durch verschiedene Oxydation ungesätt. KW-stoffe entstehenden Glykole (über Cyclohexandiole-1,2 vgl. BRUNEL, Ann. Chim. et Phys. [8] 6. 245. 282; C. 1905. II. 1337)

begonnen u. berichten zunächst über die beiden stereoisomeren *1-Methylcyclohexandiole-1,2*. — *1-Methylcyclohexen-1*, C_7H_{12} . Aus *1-Methylcyclohexanol-1* mit HNO_3 , D. 1,075, im Rohr bei 100–110° oder mit 50% ig. H_2SO_4 . Kp_{755} 109–110°, D.²⁰ 0,8122, $n^{20} = 1,4503$, Mol.-Refr. = 31,82. — *1-Methylcyclohexen-1-oxyd*, $C_7H_{10}O$. Aus der vorigen Verb. mit der berechneten Menge Benzoylperoxyd in Ä. (5 Tage). Kp_{755} 137,5–138°, D.²⁰ 0,9300, $n^{20} = 1,4430$, Mol.-Refr. = 31,96. — *cis-1-Methylcyclohexandiol-1,2*, $C_7H_{14}O_2$. Aus der vorigen Verb. mit der doppelten Menge W. im Rohr bei 107–110° (2 Stdn.). Kp_{20} 125°. Prismen aus Chlf. + PAe., F. 84°. Mit W. im Rohr auf 180° erhitzt, geht es teilweise in ein Keton über, wird aber nicht umgelagert. — Da dieses Glykol seiner B. aus dem Oxyd halber als *cis*-Form angesehen werden muß, so bleibt für das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 359. 299; C. 1908. I. 2155) aus demselben KW-stoff mit $KMnO_4$ erhaltene Diol (F. 67°) nur die *trans*-Form übrig. Daß in einem der beiden Isomeren etwa das strukturisomere Diol-1,7 vorliegt, ist ausgeschlossen, da dieses bei 76–77° schm. u. mit dem Wallachschen Glykol F.-Erniedrigung gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1803–04. Moskau.)

LINDENBAUM.

S. Nametkin und N. Iwanoff, *Über die stereoisomeren 1-Phenylcyclohexandiole-1,2*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch das *1-Phenylcyclohexen-1* liefert, in verschiedener Weise oxydiert, 2 noch unbekannte stereoisomere Diole. Der Fall bietet besonderes Interesse, da wegen der C_6H_5 -Gruppe ein drittes strukturisomeres Glykol nicht möglich ist. — *1-Phenylcyclohexanol-1*. Aus Cyclohexanon u. C_6H_5MgBr . Kp_{55} 176°, F. 61–62°. — *1-Phenylcyclohexen-1*, $C_{12}H_{14}$. Aus der vorigen Verb. mit 50% ig. H_2SO_4 (Wasserbad, 3 Std.). Kp_{16} 128°, D.²⁰ 0,9939, $n^{20} = 1,5695$, Mol.-Refr. = 52,15. — *1-Phenylcyclohexen-1-oxyd*, $C_{12}H_{14}O$. Aus der vorigen Verb. mit Benzoylperoxyd. Ölige Fl., Kp_{35} 142–143°, D.²⁰ 1,0561, $n^{20} = 1,5434$, Mol.-Refr. = 52,12 (berechnet 51,26). — *cis-1-Phenylcyclohexandiol-1,2*, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus der vorigen Verb. mit ca. der doppelten Menge W. (110°, 6 Stdn.). Reinigung durch Dampfdest., das Glykol ist nicht flüchtig. Prismen aus W., F. 95°, ll. in Chlf., wl. in Bzl. — *trans-1-Phenylcyclohexandiol-1,2*. Aus dem obigen KW-stoff mit 1% ig. $KMnO_4$ bei 0°. Dicke Fl., Kp_{12} 166–167° unter geringer Dehydrierung. — Die alkal. Mutterlauge von der *trans*-Verb. ergibt beim Ansäuern *δ-Benzoylvaleriansäure*. Reinigung über das *Semicarbazon* (Nadelchen aus W. + A., F. 182–183°). Aus W., F. 77–78°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1805–07. Moskau.)

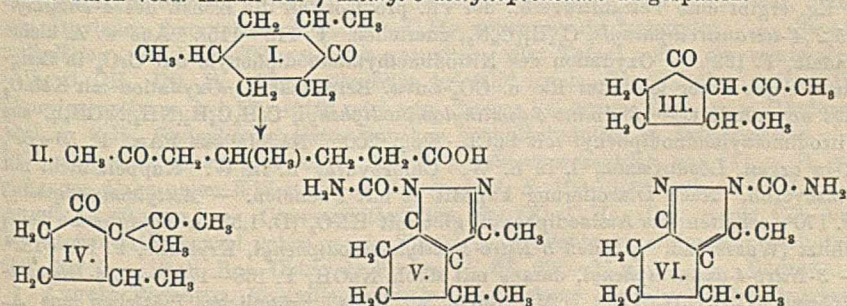
LINDENBAUM.

S. Nametkin und Lydia Brüssoff, *Über das 4-Methylcyclohexen-1 und einige seiner Derivate*. Nach den zahlreichen bekannten Darstellungsverf. wird das *4-Methylcyclohexen-1* immer mit Isomeren verunreinigt erhalten. Vf. haben den KW-stoff nach TSCHUGAEFFS Methode rein gewonnen u. von ihm aus die stereoisomeren Diole dargestellt. — *4-Methylcyclohexen-1*, C_7H_{12} . *4-Methylcyclohexanol-1* wird mit 1 At. Na in Xylol 15 Stdn., die abgegossene Fl. mit 1 Mol. CS_2 in der 4fachen Menge Ä. weitere 3 Stdn. u. nach Zusatz von $\frac{2}{5}$ Mol. $(C_2H_5)_2SO_4$ noch 6 Stdn. gekocht. Der rohe Xanthogenester (schwere, gelbe Fl.) wird durch Dest. zers. (155–200°), das Prod. mit Lauge gewaschen u. über Na fraktioniert. Kp_{712} 102,5–102,7°, D.²⁰ 0,8001, $n^{20} = 1,4419$, Mol.-Refr. = 31,77. — *4-Methylcyclohexen-1-oxyd*, $C_7H_{10}O$. Mit Benzoylperoxyd (1 Woche). Kp_{760} 147–147,5°, D.²⁰ 0,9364, $n^{20} = 1,4473$, Mol.-Refr. = 32,01. Also ident. mit dem Heptanaphthylenoxyd von MARKOWNIKOFF u. STADNIKOFF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 395; C. 1903. II. 289). — *cis-1-Methylcyclohexandiol-4,5*, $C_7H_{14}O_2$. Aus der vorigen Verb. mit der 4–5fachen Menge W. (108–110°, 4 Stdn.). Kp_{12} 131–132°. Das primäre Prod. schm. bei 45–50° u. enthält wahrscheinlich beide theoret. möglichen *cis*-Glykole, je nachdem das CH_3 mit den beiden H oder OH auf derselben Seite der Ringebene steht. Rhomboeder aus Ä. + Bzn. (3 mal), F. 63–64°. — *trans-1-Methylcyclohexandiol-4,5*. Mit $KMnO_4$. Kp_{15} 125–125,5°. Nadeln aus

Ä. + Bzn., F. 35—37°. Besteht wahrscheinlich auch aus den beiden möglichen trans-Glykolen. — Die Frage der endgültigen Konfiguration dieser Glykole bleibt noch offen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1807—10. Moskau.) LINDENBAUM.

Pierre Bedos, Über das *o*-Phenylcyclohexanol und das Bromhydrin des Cyclohexandiols-1,2. Vf. hat nach der zusammen mit GODCHOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 461; C. 1922. I. 859) ausgearbeiteten Methode zur Darst. *o*-substituierter Cyclohexanole *o*-Phenylcyclohexanol, $C_6H_{10}(OH)(C_6H_5) = C_{12}H_{16}O$, aus C_6H_5MgBr u. Cyclohexenoxyd hergestellt, farblose Fl., Kp_{11} 138—140°, D_{16}^{16} 1,035, $n_D^{16} = 1,5415$, Mol.-Refr. 53,37. Phenylurethan, Krystalle, F. 135—136°. Saurer Phthalsäureester, Prismen, F. 185—186°. Der Alkohol geht durch Dest. über $KHSO_4$ über in Phenylcyclohexen, $C_6H_9(C_6H_5)$. Kp_{17} 125—126°, D_{14}^{14} 0,982, $n_D^{14} = 1,5505$, Mol.-Refr. 51,25. — Cyclohexenol, $C_6H_{10}O$, neben Phenylcyclohexanol durch obige Rk., Kp_7 85°, D_{25}^{25} 1,0, $n_D^{25} = 1,499$, Mol.-Refr. 28,82. Phenylurethan, F. 107 bis 108°, identisch mit dem von BRUNEL (Thèse de doctorat, Paris 1905) beschriebenen. — BRAUN, GRUBER u. KIRSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3664; C. 1923. I. 430) haben bei der Hydrierung von *o*-Oxydiphenyl ein festes *o*-Phenylcyclohexanol, F. 54—55°, erhalten, dessen Phenylurethan den F. 138—139° hat. Vff. erhielten den gleichen Alkohol durch Red. von *o*-Phenylcyclohexanon u. halten ihn für die stereoisomere Verb. der oben erhaltenen, da theoret. 2 Formen, cis-cis u. cis-trans, möglich sind. — Bromhydrin des Cyclohexandiols-1,2, $C_6H_{10}(Br)(OH)$, aus dem Phenylcyclohexanol durch Einw. von W., Kp_9 87—88°, D_{12}^{12} 1,402, $n_D^{12} = 1,528$. Wird am Licht schnell rötlich u. ändert damit auch seine physikal. Konstanten. Phenylurethan, Prismen (manchmal rosafarben), F. 87—88°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 111—13.) BOCK.

Marcel Godchot, Über die Oxydation des Dimethylcyclohexanons-1,3,4 und über die Synthese von Diketonen der Cyclopentanreihe. Durch Oxydation des Dimethylcyclohexanons-1,3,4 (I) mit $KMnO_4$ erhalten Vff. die γ -Methyl- δ -acetylvaleriansäure (II). Durch weitere Oxydation wird letztere in Ameisensäure u. β -Methyladipinsäure gespalten. Aus dem Äthylester von II. konnte unter Austritt von A. u. Ringschluß das α -Acetyl- β -methylcyclopentanon (III) gewonnen werden, dessen saures H-Atom zwischen den CO-Gruppen über das Metallsalz durch Methyl ersetzt werden konnte unter B. von α,β -Dimethyl- α -acetylcyclopentanon (IV). Letzteres wurde durch verd. Alkali zur γ -Methyl- δ -acetylcapronsäure aufgespalten.



Versuche. γ -Methyl- δ -acetylvaleriansäure, $C_8H_{14}O_3$ (II). Durch Oxydation von I. in kleinen Portionen ($1/10$ Mol. mit 1 l 2,6%ig. Permanganatlg. bei 15°); die freie Säure wird mit Ä. aufgenommen u. im Vakuum durch Dest. von Ameisensäure u. β -Methyladipinsäure getrennt. Ausbeute 70%. Farblose Fl. Kp_{22} 177°; D_{17}^{17} 1,078; $n_D^{17} = 1,4599$; Mol.-Refr. 40,15, berechnet 40,12. Semicarbazon, $C_9H_{17}O_3N_3$, Prismen aus Methylalkohol, F. 136—137°. Äthylester, $C_{10}H_{18}O_3$, Kp_{13} 130°. D_{17}^{17} 0,9715. $n_D^{17} = 1,4334$; Mol.-Refr. 49,70, berechnet 49,16. — α -Acetyl-

β-methylcyclopentanon, $C_8H_{12}O_2$ (III). Aus *γ*-Methyl-*δ*-acetylvaleriansäureester mit $NaOC_2H_5$ nach BLAISE u. KOEHLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 710; C. 1910. II. 970). Ausbeute 75%. Kp.₁₂ 89–90°. D.¹⁶ 1,029; $n_D^{16} = 1,4756$; Mol.-Refr. 38,34, berechnet für die Enolform 37,425. Violette Färbung mit $FeCl_3$. Mit Semicarbazid entsteht das in A. wl. Disemicarbazon neben einem ll. Anhydrid des Monosemicarbazons. Disemicarbazon, $C_{10}H_{18}O_2N_2$, Krystalle, F. 240°. Anhydrid des Monosemicarbazons, $C_8H_{12}ON_2$ (V. oder VI.). Prismen, F. 120°. — *α,β*-Dimethyl-*α*-acetylcyclopentanon, $C_9H_{14}O_2$ (IV.), aus vorstehendem Cyclopentanon nach BLAISE u. KOEHLER (l. c.). Angenehm riechende Fl. Kp. 99–100°. D.¹⁷ 1,020; $n_D^{17} = 1,4585$. Mol.-Refr. 41,24, berechnet 40,90. Keine Färbung mit $FeCl_3$. Semicarbazon, $C_{10}H_{17}O_2N_2$, F. gegen 238° (Zers.). — *γ*-Methyl-*δ*-acetylcapronsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(COOCH_3) \cdot CH_3$, aus IV. durch Schütteln mit einer k. 10%ig. KOH bis zur Lsg., ansäuern, ausäthern. Farblose Fl. Kp.₁₀ 164–165°. D.¹⁵ 1,055; $n_D^{15} = 1,4631$. Mol.-Refr. 44,97, berechnet 44,64. Semicarbazon, $C_{11}H_{19}O_2N_2$, F. 125°. — Äthylester, $C_{11}H_{20}O_2$. Kp.₁₈ 134–135°. D.¹⁸ 0,9865; $n_D^{18} = 1,4488$. Mol.-Refr. 54,36, berechnet 54,64. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 963–69 Montpellier, Fac. d. Sc.) SIELISCH.

A. Gawalowski, *Über die Stellung des Cl im Pinenhydrochlorid*. Vf. ist der Ansicht, daß „im Tri-Mol. des $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ 2 Cl in loserer Bindung, 1 Cl aber in festerer Kernstellung an $(C_{10}H_{16})_3$ gebunden sind.“ (Pharm. Monatsh. 4. 130. Fügen.) RICHTER.

A. Garcia Banús und Juan Ferrer Tomas, *Studien über Derivate des Diphenyls*. (Vgl. SCHMIDLIN u. BANÚS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3183; C. 1913. I. 508.) Vf. beobachteten leichte Reaktionsfähigkeit des Dimethylaminodiphenylchlorhydrats mit HNO_3 u. Nichtkondensierbarkeit mit Benzaldehyd u. MICHELETS Keton. Die Rk. ist anormal, weil außer Nitro-3-dimethylamino-4-diphenyl kein anderes Nitroderiv. zu erhalten war.

Versuche. 4-Dimethylamino-3-nitrodiphenyl, $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Zu 11 g Dimethylaminodiphenyl in 37 ccm konz. HCl u. 140 ccm W. werden 5 g $NaNO_2$ (10%ig. Lsg.) zugegeben. Aus Ä. granatrote Krystalle, unl. in organ. Lösungsm., l. in Mineralsäuren. Gibt nicht die Liebermannsche Rk. Die Nitrierung kann auch in Eg. vorgenommen werden. Aus A. farblose Nadeln, F. 122°. — Nitrierung von Nitrodiphenylaminodiphenyl in Eg. mit einer Mischung gleicher Teile rauch. HNO_3 u. Eg. ergibt eine Tetranitroverb., der Vf. provisorisch die Konst. des 4-Dimethyl-3,5,2',4'-tetranitrodiphenyls, $C_{14}H_{11}O_8N_5$, zuerteilen. F. 112–115°. Aus w. A. kleine Nadeln, F. 122°. — Oxydation des Nitrodiphenylaminodiphenyls mit CrO_3 in Essigsäure ergab unter lebhafter Rk. u. CO_2 -Entw. Benzoesäure. Oxydation mit $KMnO_4$ läßt unverändert. — 3-Amino-4-dimethylaminodiphenyl, $C_8H_9C_6H_5(NH_2)N(CH_3)_2$, aus Nitrodiphenylaminodiphenyl mit $SnCl_4$, Kp.₁₅ 200°. Nadeln aus PAe., F. 59–60°, ll. in organ. Lösungsm., l. in h. W. Chlorhydrat ll. in W. Kuppelt nicht mit Diazoverbb. Nach Diazotierung kuppelt es mit Phenolen. — Acetylaminodiphenyl (F. 170°, erhalten aus Aminodiphenyl) gibt mit HNO_3 (D. 1,52) u. Eg. (gleiche Teile) erhitzt (Wasserbad, $\frac{1}{2}$ Stde.) 3-Nitro-4-acetylaminodiphenyl, Krystalle, F. 130–132°. — 3-Nitro-4-aminodiphenyl, daraus mit alkoh. NaOH, F. 168–170°. — 3,4-Diaminodiphenyl, $C_8H_9C_6H_5(NH_2)_2$. Mit $SnCl_4$ u. HCl. Bräunliche Plättchen aus Ä., F. 102–103°. — Methylierung von 3-Nitro-4-aminodiphenyl mit methylalkoh. CH_3J im Druckrohr ($8\frac{1}{2}$ Stdn., 140–150°) ergibt Methylaminonitrodiphenyl, $C_8H_9C_6H_5 \cdot (NO_2)(NHCH_3)$, aus A. gelbe Krystalle, F. 110–112°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 19. 293–312. 1921. Barcelona.) GELLER.

M. Tiffeneau und J. Lévy, *Pinakolin- und Semipinakolinumlagerungen. Vergleich der Eignung der verschiedenen Radikale zur Wanderung*. Während das Verhältnis zwischen verschiedenen Arylen u. zwischen Arylen u. Alphylen durch

frühere Arbeiten (vgl. TIFFENAU u. ORECHOW, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 809; C. 1921. III. 1464) geklärt ist, sind Unterss. über das Verhältnis zwischen verschiedenen Alphylen bisher wenig zahlreich. Daß in der Pinakolinreihe C_6H_5 leichter wandert als CH_3 , zeigte MEERWEIN (LIEBIGS Annalen 419. 156; C. 1920. I. 153) am *Diphenylmethyläthylglykol*, NYBERGH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1960; C. 1922. III. 711) am *Dimethyläthylglykol*. In der Semipinakolinreihe gilt nun das gleiche. *Phenylmethyläthylglykol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$, F. 85°, aus Acetylphenylcarbinol durch C_2H_5MgBr , gibt mit konz. H_2SO_4 *Phenyläthylaceton*, $C_6H_5 \cdot (C_2H_5)CH \cdot CO \cdot CH_3$; dasselbe Prod. entsteht auch aus dem *Jodhydrin* des vorstehenden Glykols, durch Anlagerung von HJ an *Methyläthylstyrolen* gewonnen, durch Einw. von $AgNO_3$ oder auch von trockenem KOH; im zweiten Falle entsteht daneben *Methyläthylstyrolenoxyd*, das seinerseits wieder mit konz. H_2SO_4 Phenyläthylaceton liefert.

Wie C_2H_5 ist auch $CH_2 \cdot C_6H_5$ dem CH_3 an Wanderungsneigung überlegen. *1,1-Diphenyl-2-benzylpropanediol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, F. 81–82°, aus α -Benzylmilchsäureäthylester mit C_6H_5MgBr , gibt mit konz. H_2SO_4 *1,2,2-Triphenylbutanon-3*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 64°, das *Jodhydrin des Phenylbenzylpropanediols*, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot C(CH_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus Benzylmethylstyrolen durch HJO, mit $AgNO_3$ *Phenylbenzylaceton*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, F. des Semicarbazons 143–144°. — Aus dem großen Unterschiede von C_6H_5 u. CH_3 in der Wanderungsneigung läßt sich schließen, daß die „Affinitätskapazität“ bei jener keine Rolle spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 312–14.) SPIEGEL.

Alphonse Mailhe, Zersetzung der aromatischen Ketone. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 863; C. 1923. I. 405.) Verss. an aliph. arom. u. rein arom. Ketonen mit Cu als Katalysator zeigen bei ca. 500–600° analoges Verh. dieser u. der aliph. Ketone (l. c.) insofern, als auch dort Spaltung in CO u. die mit ihm verknüpften Radikale eintritt. Das arom. Radikal vereinigt sich mit H zum arom. KW-stoff, das aliph. spaltet sich, wenn es zu kompliziert ist, unter B. von niedrigeren Äthylenen u. etwas CH_4 . Ketone, bei denen der arom. Kern direkt an CO steht, sind weit beständiger als solche, bei denen die Bindung durch $-CH_2-$ oder $-CH_2-CH_2-$ vermittelt ist; dies gilt sowohl für a. als für s. Derivv.

Acetophenon, gegen 600° erst zu kleinem Teil gespalten, liefert hauptsächlich Bzl., CO, H_2 , C_2H_4 . — *Propiophenon*, bei 660–620° etwas leichter gespalten, aber auch noch größtenteils unverändert. — *Valerophenon*, noch leichter spaltbar, liefert von Äthylenen hauptsächlich C_2H_4 u. C_2H_6 neben wenig Isobutylen. — *Benzylmethylketon*, bei 550–600° reichlich gespalten, gibt Toluol neben ein wenig Bzl., C_2H_4 , C, CH_4 , CO, H_2 , *Benzyläthylketon* bei 600° entspr. Prodd., aber keinen H_2 , *Benzylpropylketon* bei 570–580° viel von diesem bei wenig CH_4 , von Äthylenen C_2H_6 u. C_2H_4 , *Benzylisobutylketon* daneben noch Isobutylen. — *Dibenzylketon*, bei 580° weitgehend zers., gibt außer Toluol u. einem wesentlich aus CO u. H_2 bestehenden Gase einen KW-stoff von Kp. > 260°, F. 103–105°, wl. in k., ll. in h. A. mit Fluorescenz. — *Cinnamyläthylketon* gibt CO, C_2H_4 , CH_4 , wenig CO, von KW-stoffen Äthylbenzol neben wenig Toluol. — *Benzophenon* widersteht noch über 650° der Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 632–37.) SPIEGEL.

Angelo Pichetto, Krystallographische Untersuchung des α, γ -Diketohydrindens. Sehr zerbrechliche, farblose, durchsichtige, stark glänzende Krystalle ohne Spaltbarkeit. Tetragonal bipyramidal. $a:c = 1:0,9414$. Brechungsindex für Na-Licht 1,62. Rautenförmige Ätzfiguren mit Essigsäure auf den Prismenflächen {100}. D.₁₁ 1,37. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 143–46. 1922. Turin, Univ.) BISTER.

Edwin Roy Watson und Sikhibhushan Dutt, Versuche zur Darstellung roter Schwefelcolorbstoffe. II. Mercaptanderivate von Azofarbstoffen. (I. Vgl. Journ. Chem.

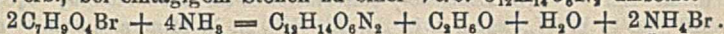
Soc. London 121. 1939; C. 1923. I. 1182.) Vff. stellten von diesen Verb. hauptsächlich diejenigen her, die Mercaptangruppen a) in o-Stellung zur N-Bindung, b) im Naphthalinkern und c) beiderseits der N-Bindung enthalten. — *m*-Oxyphenylmercaptan, $C_6H_4(OH)(SH)$, durch Diazotieren von *m*-Aminophenol, Zusatz von *K*-Xanthogenat zur neutralen Diazolsg. bei 70°, Behandlung des öligen Rk.-Prod. mit alkoh. NaOH 7 Stdn. u. mit konz. HCl u. Zn-Staub eine Stde. lang, gelbes Öl, l. in Na_2CO_3 -Lsg. Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid eine gelbe Färbung. Wird in alkoh. Lsg. durch überschüssiges $FeCl_3$ zu *Di*-*m*-oxyphenylsulfid, $(C_6H_4OH)_2S_2 = C_{12}H_{10}O_2S_2$, oxydiert, aus W. hexagonale Platten, F. 85–90°. — *Diphenyl-4,4'-bisazoxy-2-phenylmercaptan*, $(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH) \cdot SH)_2 = C_{12}H_9ON_2S$, aus diazotiertem Benzidin u. *m*-Oxyphenylmercaptan in alkal. Lsg., l. in Na_2S . Färbt Baumwolle rot; die Farbe wird jedoch infolge Luftoxydation braunelb. Die Haftfestigkeit der Farbe ist geringer als bei den gebräuchlichen Schwefelfarbstoffen. — *1-Oxy-5-naphthylmercaptan*, $C_{10}H_6(OH)(SH)$, aus diazotiertem 5-Amino-1-naphthol in analoger Weise wie *m*-Oxyphenylmercaptan (Reinigung über Pb-Salz), Krystalle, F. 115°. Wird durch $FeCl_3$ zu *1,1-Dioxy-5,5'-dinaphthylsulfid*, $(C_{10}H_6OH)_2S_2 = C_{20}H_{14}O_2S_2$, oxydiert. — *Diphenylbisazo-1-oxy-5-naphthylmercaptan*, $(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)SH)_2 = C_{22}H_{22}O_2N_4S_2$, analog wie oben, ll. in Na_2S ; gibt keine guten Färbungen. — *2-Oxy-7-naphthylmercaptan*, $C_{10}H_6OS$, F. 60–70°. — *Diphenylbisazo-2-oxy-7-naphthylmercaptan*, $(C_6H_4N_2 \cdot C_{10}H_5[OH]SH)_2 = C_{22}H_{22}O_2N_4S_2$, fast unl. in Na_2S . — *Diphenylbisazo-2-oxy-7-naphthylxanthogenat*, $(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5[OH] \cdot S \cdot CS \cdot OC_6H_5)_2 = C_{19}H_{15}O_2N_2S$, aus diazotiertem Benzidin und 1-Oxy-5-naphthylxanthogenat in Ggw. von NaOH, l. in Na_2S -Lsg., färbt Baumwolle kastanienfarben, doch nicht sehr echt. — *3-Nitro-4-mercaptobenzolazo-4-oxy-2-phenylmercaptan*, $NO_2 \cdot C_6H_3(SH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH) \cdot SH = C_{12}H_9O_2N_2S$, aus diazotiertem 2-Nitro-4-amino-1-phenylmercaptan, F. 216°, u. *m*-Oxyphenylmercaptan durch Kupplung in Na_2CO_3 -Lsg., l. in Na_2S ; gibt im Sulfidbad auf Baumwolle braune, echte Färbungen. — *Benzolazomercaptoresorcin*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2SH$, aus $C_6H_5N_2Cl$ u. Mercaptoresorcin in Na_2CO_3 -Lsg. Färbt im Sulfidbad Baumwolle gelbbraun. — *Disulfidodiphenylbisazo- α -naphthol-2-sulfosäure*, $S_2(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5[OH] \cdot SO_3H)_2$ die Best. entsprachen der Formel $C_{22}H_{20}O_2N_2S_{4.43}$, aus diazotiertem Thiobenzidin (hergestellt aus Benzidin u. S bei 180–200°, F. 265 bis 270°) u. SCHÄFFERS Säure in Na_2CO_3 -Lsg., orangefarben. Färbt Baumwolle direkt u. aus dem Sulfidbad. Die Färbungen sind gegen Alkali beständiger als die meisten substantiven Baumwollfarben, aber unbeständiger als die gebräuchlichen Schwefelfarben. — *Di- α -naphtholtrisulfid*, $(C_{10}H_6 \cdot OH)_3S_3 = C_{30}H_{14}O_3S_3$, aus α -Naphthol u. S in wss. Na_2CO_3 -Lsg. — *Diphenylbisazodi- α -naphtholtrisulfid*, $(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5[OH])_3S_3 = C_{32}H_{20}O_3N_4S_3$, aus diazotiertem Benzidin u. vorstehender Verb. in Sodalsg., l. in Soda u. Na_2S . Gibt im Sulfidbad auf Baumwolle nur helle Färbungen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2414–19. Dacca, Univ.) BOCK.

Erich Benary und Franz Ebert, *Über Äthoxymethylen- γ -chlor- und -bromacetessigester sowie einige Derivate*. Wie Acetessigester lassen sich auch dessen γ -Cl- u. Br-Derivv. nach dem Verf. von CLAISEN (LIEBIGS Ann. 297. 16) in die Äthoxymethylenverb. u. diese in die Aminomethylenverb. überführen. Die Kondensation letzterer zu einem Oxypyrrolderiv. gelang jedoch nicht, ebensowenig war die B. eines Oxythiophenderiv. mit Sicherheit festzustellen. — Einige weitere Umsetzungen werden beschrieben.

Versuche. *α -Äthoxymethylen- γ -chloracetessigsäureäthylester*, $C_9H_{13}O_4Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C(: CHOC_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. 1 Mol. γ -Chloracetessigester (Darst. vgl. HAMEL, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 390; C. 1921. III. 864), stark 1 Mol. Orthoameisensäureester u. 2 Mol. Essigsäureanhydrid werden $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, dann stark gekühlt. Nadeln aus Bzl. oder A., F. 98°, Kp.₁₈ 160–165°, ll. in Ä., unl. in PAe. u. W. Wird von k. W. langsam, von w. schnell zur folgenden Verb. ver-

seift. — α -Oxymethylen- γ -chloracetessigsäureäthylester, $C_7H_9O_4Cl$. Aus dem obigen Kondensationsgemisch bildet sich mit wss. Cu-Acetatlg. das Cu-Salz, $(C_7H_9O_4Cl)_2Cu$, kornblumenblaue Täfelchen aus A., unl. in W. u. Ä., zl. in A., Bzl., Zers. bei ca. 156° . Dieses wird mit Ä. u. H_2SO_4 zers. Prismen, F. $18-19^\circ$, Kp., 131° , l. außer in W. Die Lsgg. in Soda u. NH_3 werden allmählich zers., Säuren fällen Cl-freie, amorphe, gelbbraune Prodd. — α -Aminomethylen- γ -chloracetessigsäureäthylester, $C_7H_{10}O_3NCl$. Die vorige Verb. wird mit PCl_3 $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, das $POCl_3$ im Vakuum abdest., das ölige Chlorid in Ä. mit eisk. NH_3 behandelt. Nadeln aus Bzl., F. 106° , ll. in Ä., zl. in A. u. Bzl., unl. in W. Wird von alkoh. KOH oder NH_3 zers. Mit NaSH in A. entweicht NH_3 , W. fällt ein dickes Öl, das sich mit alkoh. $FeCl_3$ bläut. — Die entsprechende Phenylaminoverb. bildet sich ebenso mit Anilin. F. 83° (vgl. BENARY u. KONRAD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 44; C. 1923. I. 665). — α -Methylaminomethylen- γ -chloracetessigsäureäthylester, $C_8H_{11}O_3NCl$. Mit CH_3NH_2 . Nadeln aus A., F. 105° , ll. außer in W. Wird auch von alkoh. KOH oder NH_3 zers. — α -Methylaminomethylenthioetronsäure, $C_8H_7O_2NS$.

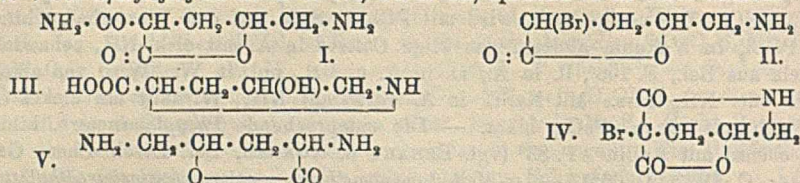
$HC=C$ — CO (Konst. nebenst.). Aus der vorigen Verb. mit NaSH in H_3C-NH CO \cdot CH₂ \cdot S eisk. A., Füllen mit W. Nadeln aus A., F. $188-189^\circ$, zl., unl. in W. Aus dem wss. Filtrat fällt HCl ein Öl, das von alkoh. $FeCl_3$ gebläut wird. — α -Äthoxymethylen- γ -bromacetessigsäureäthylester, $C_8H_{11}O_4Br$. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum dest., der Rückstand liefert Nadeln aus A. oder Bzl., F. 85° . Zerfließt an der Luft unter B. der Oxymethylenverb., $C_7H_9O_4Br$, die wie oben über das Cu-Salz (kornblumenblaue Blättchen aus A., Zers. bei ca. 152°) ölig erhalten wird u. sich mit wss. NH_3 , abweichend von der Cl-Verb., bei eintägigem Stehen zu einer Verb. $C_{12}H_{14}O_6N_2$ umsetzt:



Goldgelbe Nadeln aus W., F. $208-209^\circ$ (Zers.), ll. in h. W., zl. in Ä., fast unl. in A., unl. in k. Alkali u. Säuren. Wird von alkoh. $FeCl_3$ braun gefärbt. — α -Aminomethylen- γ -bromacetessigsäureäthylester, $C_7H_{10}O_3NBr$. Nadeln aus A., F. 73° , sonst wie die Cl-Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1897—1900. Berlin.) LINDENBAUM.

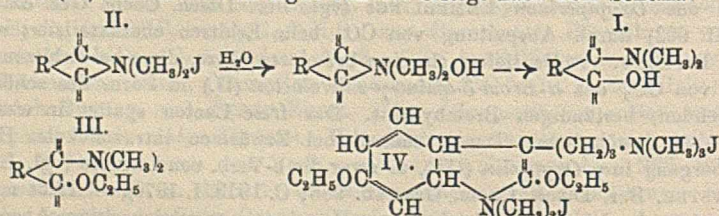
Wilhelm Traube, B. Johow und W. Tepohl, Über das α, δ -Diamino- γ -valerolacton und über eine neue Synthese des Oxyprolins. Während alkoh. NH_3 den Chlorvalerolactoncarbonsäureester in das Diamid der γ -Chlor- β -oxpropylmalonsäure verwandelt (vgl. TRAUBE u. LEHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1971; C. 1901. II. 399), liefert wss. NH_3 das Amid der δ -Amino- γ -valerolacton- α -carbonsäure (I), die selbst daraus durch Verseifung nicht analysenrein erhalten, aber durch Übergang in das Oxyperidon EMMERLINGS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2682; C. 99. II. 902) durch Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen charakterisiert werden konnte. Bei Einw. von Br_2 liefert sie eine bromierte Säure, diese bei Erhitzen unter Verlust von CO_2 das α -Brom- δ -amino- γ -valerolacton (II) in Form des schön kristallisierenden, beständigen Bromhydrats. Das freie Lacton spaltet in wss. Lsg. langsam bei gewöhnlicher Temp., schnell bei Erwärmen intramolekular HBr ab unter Übergang in γ -Oxyprolin (III), u. zwar die b-Verb. von LEUCHS (vgl. LEUCHS u. BREWSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 986; C. 1913. I. 1979). — Läßt man Br_2 in Eg. auf I. einwirken, so entsteht unter Bromierung u. gleichzeitiger Abspaltung von NH_3 der Säureamidgruppe (als NH_4Br) α -Brom- γ -oxyperidoncarbonsäurelacton (IV); daraus entsteht mit alkoh. NH_3 unter Wiederaufspaltung des Piperidonringes das Amid der α, δ -Diamino- γ -valerolactoncarbonsäure, hieraus durch Kochen mit NaOH diese Säure selbst u. aus ihr durch Erwärmen mit überschüssiger verd. HNO_3 das α, δ -Diamino- γ -valerolacton (V), in freiem Zustande zäher, alkal., aus Luft rasch W. u. CO_2 anziehender Sirup, dessen Salze (mit HCl u. HNO_3) aber gut kristallisieren. Daß der Verb. die angegebene Konst., nicht die des α -Amino- γ -oxyperidons zukommt, wird aus ihrem Charakter als zweisäurige Base u. der

B. eines Doppelharnstoffs bei Umsetzung der Salze mit KCNO geschlossen. Auf die Ähnlichkeit ihrer Konst. mit derjenigen des Ornithins (*Anhydrooxyornithin*) wird hingewiesen. — Wie *wss.* NH_3 nimmt auch *Guanidin*, aber in alkoh. Lsg., das Cl aus dem Chlorvalerolactoncarbonsäureester heraus, indem aus der noch näher zu untersuchenden neuen N-haltigen Verb. zugleich noch 1 Mol. A. abgespalten wird. Die Verb. $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ ist ll. in h. W., wl. in A., spielend ll. in verd. Säuren.



Versuchsteil. δ -Amino- γ -valerolacton- α -carbonsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (I), aus dem Reaktionsgemisch nach Entfernung von Cl durch AgCO_2 u. Eindampfen im Vakuum zu 35–40% der Theorie; schmale, rechteckige Tafeln, F. 176–178°, ll. in W. u. h. Eg., wl. in A., Ä., Bzl. — α -Brom- δ -amino- γ -valerolacton (II). Bromhydrat, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr} \cdot \text{HBr}$, kann direkt aus der bei Einw. von NH_3 auf Chlorvalerolactoncarbonester erhaltenen Lsg. nach Behandlung mit AgCO_3 , Verseifung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. Entfernung des Ba durch H_2SO_4 durch Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Br_2 , Erwärmen u. Einengen gewonnen werden, F. 215–216°, ll. in W., wl. in A. — γ -Oxyprolin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ (III), F. 243–244°. — α -Brom- γ -oxypiperidon-carbonsäurelacton, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{NBr}$ (IV), F. 240° (Zers.), wl. in W., A., Ä., leichter l. in Aceton u. h. Eg. — α, δ -Diamino- γ -valerolacton- α -carbonsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 215–220°, zl. in h. W., kaum l. in A., Ä., Bzl., ll. in Mineralsäuren. — α, δ -Diamino- γ -valerolactoncarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (?), Büschel kleiner Nadeln (aus W.), F. 210–212°, wl. in W. — α, δ -Diamino- γ -valerolacton (V). Nitrat, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, Tafeln (aus W.), F. 153–155°. Chlorhydrat, rhomb. Tafeln, F. 239 bis 240°. — Doppelharnstoff aus dem vorigen Lacton, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, u. Mk. feine Nadelchen in halbkugeligen Aggregaten, F. 204–206°, wl. in k. W. u. in A., ll. in h. W. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 56. 1861–66. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Max und Michel Polonovski, Über das Eseretholmethin und sein Alkoholat. Vff. stellten entgegen früherer Annahme fest, daß das Eseretholmethin (I) eine OH-Gruppe hat u. daher zu den Pseudobasen zählt. Die Aufspaltung des Jodmethylates (II) zum Methin in Ggw. von W. erfolgt nach dem Schema:

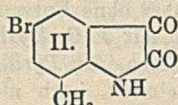
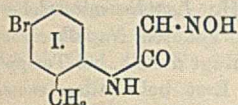


Für diese Auffassung spricht auch die leichte Rückbildung des Jodmethylates aus dem Methin. Bei Ausschluß von W. in Ggw. von NaOC_2H_5 in absol. A. erfolgt die Spaltung unter B. des Alkoholates (III), das auf gleiche Weise aus dem Chlor-methylat erhalten wird, Öl, $[\alpha]_D = +114^\circ$, swl. in W., mit dem es sich in der Hitze zum Methin, F. 89°, umsetzt. (III) entsteht auch direkt aus (I) beim Kochen in absol. A. in Ggw. von NaOC_2H_5 . Durch erschöpfende Jodmethylierung des Eserethols entsteht das *Dijodmethylat*, das durch NaOC_2H_5 in absol. A. nicht weiter aufgespalten wird, sondern auch in *Alkoholat* (IV) übergeht. In Ggw. von

Säuren oder in sd. wss. Lsg. wird daraus die Äthoxylgruppe abgespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 127—29.)

BOCK.

Marcelle Bessy und Andréi P. Ortodocsu, Über die Darstellungen der Isatin-homologen: Darstellung des 7-Methyl-5-bromisatins. *Acetyl-o-toluidid*, lange Nadeln, F. 107°, wl. in W. — *p-Bromacetyl-o-toluidid*, F. 156,7° (Block MAQUENNE). — *Benzoyl-o-toluidid*, Blättchen, F. 142°. — *p-Brombenzoyl-o-toluidid*, F. 115°. — *p-Brom-o-toluidin*,



Oktaeder, F. 57°, wl. in W., sl. in A.

— *Isonitrosobromacetyl-o-toluidin* (I), aus dem Chlorhydrat des vorigen mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Chloralhydrat u. durch Spaltung

des zunächst entstandenen Amidins, F. 181°. — *7-Methyl-5-bromisatin*, $C_8H_8O_2BrN$ (II), F. 240°, aus dem vorigen durch w. H_2SO_4 , tieferangerote Prismen, wl. in k., leichter in h. W., sl. in A. u. Ä., l. in H_2SO_4 mit violetter, in NaOH mit brauner Farbe. *Phenylhydrazon*, braune Nadeln, F. 252°; *Oxim*, F. 249°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 637—40.)

SPIEGEL.

A. Burada, Komplexes Silberfluorid. Fügt man zu der Lsg. von AgF oder von $AgF \cdot 4H_2O$ die berechnete Menge Pyridin u. verdampft sie bei Lichtabschluß im Vakuum über H_2SO_4 , so scheiden sich farblose, durchsichtige Krystalle aus, deren Zus. der Formel $AgF \cdot Py_5 \cdot 5H_2O$ entspricht. Sie sind wenig beständig u. lassen sich nur im vollkommen trockenen Zustand im Dunkeln in einer Atmosphäre von Pyridin oder in kleinen mit Paraffin überzogenen Flaschen einige Tage unverändert aufbewahren. Sie sind in W. u. A. l. Im Vakuum über H_2SO_4 verlieren sie das W. u. das Pyridin, beim Erhitzen im Luftbad entweicht auch das Fluor, so daß reines Ag zurückbleibt. (Ann. scient. Univ. Jassy 12. 33—34. Univ.)

BÖTTGER.

G. Scagliarini und A. Masetti Zannini, Komplexe Salze des sechswertigen Osmiums. Durch Behandlung von Kaliumosmat mit Pyridinchlorhydrat in stark saurer Lsg. erhält Vf. einen rötlich-gelben Nd., der aus HCl-Lsg. in spindelförmigen, gelbbraunen Nadeln kristallisiert. Diese Verb. von der Zus. $OsO_4H_4Cl_2(C_5H_5N)_2$ verliert im Vakuum weder über $CaCl_2$, noch über konz. H_2SO_4 W.; sie ist swl. in k. W., löslicher in w. W. mit gelbbrauner Farbe. Mit konz. KOH bildet sie K-osmiat, während $K_4[Fe(CN)_6]$ u. $H_2[PtCl_6]$ keine Rk. zeigen. Daher schreibt Vf. ihr die Zus. eines *Pyridinaquodichlorotrioxosmonats*, $Py_2H_2[OsO_4Cl_2(H_2O)]$, zu. Die entsprechende Guanidinverb. konnte nicht erhalten werden; ebensowenig ließ sich das Cl durch den Oxalsäurerest ersetzen. — Die *Best. des Osmiums* geschah hier durch Erhitzen im H_2 -Strom im Rosetiegel; um aber etwaige Absorption von H_2 durch Cl zu vermeiden, wurde das H_2 beim Abkühlen durch CO_2 ersetzt. (Gazz. chim. ital. 53. 504—7. Bologna.)

DEHN.

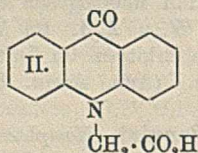
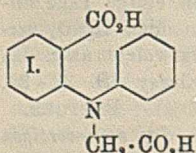
A. E. Tschitschibabin, Eine neue Darstellungsmethode von Oxyderivaten des Pyridins, Chinolins und ihrer Homologen. Wie die direkte Aminierung Pyridinkerne enthaltender Verbb. mit $NaNH_2$ (TSCHITSCHIBABIN u. SEIDE, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1216; C. 1915. I. 1064) sollte auch Hydroxylierung durch Alkalischnmelze gelingen, was in der Literatur bisher nur für OH- oder COOH-Deriv. von Pyridin u. Chinolin angegeben ist. Die ersten Verss. zur Hydroxylierung von Pyridin oder Chinolin mittels NaOH, KOH, LiOH u. $Ba(OH)_2$ schlugen fehl. Dagegen zeigte sich äußerst leichte Rk. von *Chinolin* beim Kp. mit BaO, wobei neben Indolrk. gebenden Prodd. u. Harz viel *Carbostyril* entsteht. Es zeigte sich aber ferner beste Ausbeute an letzterem bei BaO-Präparaten, die viel $Ba(OH)_2$ enthielten, u. wurde daher vermutet, daß die eigentliche Rk. durch $Ba(OH)_2$ bewirkt u. durch Ggw. von BaO nur, etwa durch Beseitigung der letzten Spuren W., begünstigt wird. Mit sorgfältigst geglühtem u. gepulvertem KOH gelang denn auch

bei ganz trockenem Chinolin die Rk., etwas oberhalb 200° beginnend, bei Temp. oberhalb 225° sehr gut verlaufend (Ausbeute an reinem Carbostyryl 80% der Theorie). Als Nebenprodd. bilden sich immer winzige Mengen *Indol* (nicht rein isoliert), vielleicht auch ein wenig γ -Oxychinolin, bei Temp. oberhalb 300° auch anscheinend *Dioxychinolin*. Mit NaOH gelingt die Rk. erst oberhalb des Kp. von Chinolin.

Chinaldin reagiert mit Ätzkali, aber ohne Entw. von H_2 , *Lepidin* mit solcher. Aus beiden *Naphthochinolin*en (Vers. mit J. G. Bylinkin) konnten *Naphthocarbostyryle* mit guter Ausbeute erhalten werden. Mit *Pyridin* gelingt die Rk. bei Temp., wo sie mit Chinolin äußerst leicht eintritt, noch nicht. Erst bei Leiten seiner Dämpfe über Ätzkalipulver bei 300—320° erfolgt unter H_2 -Entw. B. von α -Oxy α -*pyridin* (α -*Pyridon*). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1879—85.) SPIEGEL.

Martin Freund† und Adolf Schwarz, *Die N-Diphenylglycin-o-carbonsäure und ihre Derivate*. Diese Säure (I) wird durch Anhydrisierung in *Acridon-N-essigsäure* (II.) übergeführt, die wie *Acridon* selbst u. *Xanthon* kein Oxim oder Phenylhydrazon bildet. Aus I. wird unter Einhaltung bestimmter Bedingungen der schon bekannte *N,N'-Diphenylindigo* gewonnen.

Versuche. *N-Diphenylglycin-o-carbonsäure*, $C_{15}H_{15}O_4N$ (I.). Ansatz: 210 g o-chlorbenzoesaures K, 195 g N-Phenylglycin-K, 70 g K_2CO_3 , 0,5 g Naturkupfer C, 100 ccm W. Rückfluß, Temp. allmählich bis 160°, 6—10 Stdn. Ausbeute 260 g. Stäbchen aus verd. CH_3OH , F. 165—167°, unl. in W., Bzl., Toluol, Xylol, ll. in A., CH_3OH . — K-Salz, blättriges Krystallpulver. — *Acridon-N-essigsäure*, $C_{15}H_{11}O_3N$ (II.). Aus I. mit überschüssiger konz. H_2SO_4 (Wasserbad, 3 Stdn.). Krystallpulver, unl. in Bzl., Toluol, Xylol, Nitrobenzol.



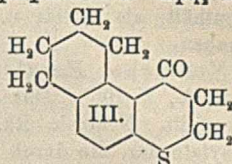
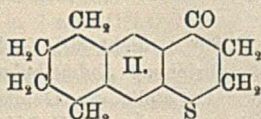
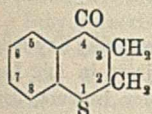
Die bräunliche alkal. Lsg. fluoresciert grünblau, stark verd. blau. Gibt durch Erhitzen *N-Methylacridon*; aus A., F. 202—203°. — *Anilid*, $C_9H_9O_2N_2$. Krystallpulver, das sich am Licht bräunt. — *Methylester*, $C_{16}H_{15}O_3N$. Gelbe Oktaeder aus A. oder CH_3OH , F. 178—179°. — *Phenylhydrazinsalz*, $C_{21}H_{19}O_3N_3$. Aus A., F. 126°, ll. in W., wl. in Bzl., A. — *Dibromverb.*, $C_{15}H_9O_3NBr_2$. Gelbe Oktaeder aus Eg., l. in Alkali. — *Dintroverb.*, $C_{15}H_9O_7N_2$. Durch Lösen in 2 Teilen konz. HNO_3 + 1 Teil H_2SO_4 . Gelbes Krystallpulver aus Anilin, F. 169—170° (Zers.), unl. in A., Bzl., Chlf., Nitrobenzol, ll. in sd. Anilin. — Na-Salz, $C_{15}H_9O_7N_2Na$. Rote Blättchen, l. in viel W. ohne Fluorescenz. — *N,N'-Diphenylindigo*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$. Aus I. mit 3 Teilen KOH u. 1 Teil W. (5—10 Min. auf 270—280°). Grünlichblaue, kupferglänzende M., l. in h. Eg., Nitrobenzol mit grüner Farbe. Ausbeute sehr gering. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1828—31. Frankfurt a. M.) LINDENBAUM.

F. Krollpfeiffer und H. Schultze, *Über Thiochromanone und Umwandlungsprodukte*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Umsetzung von *Trichromanonen* (vgl. ARNDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1269; C. 1923. III. 383) mit metallorgan. Verb. sowie ihre Red. soll untersucht werden. — Thiochromanone (I.) werden durch Ringschluß aus den β -Arylmercaptopropionsäuren erhalten. Letztere sind durch Kondensation von β -Brompropionsäuren mit aromat. Mercaptanen leicht zugänglich. Vers., sie von den ω -Halogenäthylarylsulfiden aus, sei es über die entsprechenden Nitrile oder durch Einführung der CO_2H -Gruppe mittels Grignardrk. zu gewinnen, ver-liefen in anderer Richtung.

Versuche. Darst. der Mercaptane aus den entsprechenden Sulfochloriden durch Anteigen mit Zinkstaub unter Zusatz von Eis, Stehen über Nacht, Zutropfen von konz. HCl u. Dampfdest. — Darst. der β -Arylmercaptopropionsäuren, Ar-S-

$\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus äquivalenten Mengen β -Brompropionsäure in Soda u. Mercaptan in 2-n. NaOH (Wasserbad, $1\frac{1}{2}$ Stde.). Nach dem Erkalten wird in HCl hineinfiltriert. Reinigung durch Dampf- u. Vakuumdest. Ausbeuten fast quantitativ. — β -Phenylmercaptopropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Kp.₁₀ 184°. Blättchen aus PAe., F. 59°. — β -p-Tolylmercaptopropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. F. 71–72°. — Beide Säuren wurden auch von ARNDT (l. c.) von der β -Chlorpropionsäure aus erhalten. — β -2,4-Dimethylphenylmercaptopropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Kp.₁₃ 196–197°. Blättchen aus PAe., F. 84–88°. — β -[Naphthyl-1-mercapto]-propionsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$. Schuppen aus Bzl. + PAe., F. 89–90°. — β -[Naphthyl-2-mercapto]-propionsäure. Kp.₁₃ 232°.

I.



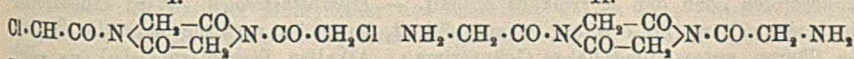
Schuppen aus Bzl., F. 104–105°. — β -[Tetralyl-2-mercapto]-propionsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Kp.₁₃ 237°, F. 76°. — Darst. der Thiochromanone durch Lösen vorstehender Säuren in der ca. 10-fachen Menge k. konz. H_2SO_4 , Stehen über Nacht, Gießen der gelblich blauroten Lsgg. auf Eis, Waschen mit verd. NaOH. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig u. riechen minzenähnlich. Ausbeuten 70–85%. — Thiochromanon, $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}$ (I). Das rohe Öl muß in Ä. mit verd. NaOH geschüttelt, dann im Vakuum dest. werden. Kp.₁₃ 154°. Blättchen aus PAe., F. 29–30° (ARNDT). — Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$. Nadelchen aus A., F. 219–220°. — 6-Methylthiochromanon, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}$. Kp.₁₀ 174°. Tafeln aus PAe., F. 41–42° (ARNDT). — Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$. Blättchen aus A., F. 235°. — 6,8-Dimethylthiochromanon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$. Tafeln aus PAe., F. 38–39°. — Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{S}$. Nadeln aus A., F. 236–237°. — 7,8-Benzothiochromanon, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}$. Gelblichgrüne Prismen aus CH_3OH , F. 107°. — 5,6-Benzothiochromanon. Gelblichgrüne Spieße aus CH_3OH , F. 68–69°. Die ebenfalls mögliche B. des 6,7-Isomeren wurde nicht beobachtet. — Semicarbazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{S}$. F. 241–242°. — Aus der β -[Tetralyl-2-mercapto]-propionsäure wurde ein gelbliches, viscoses, auch mit Ä.- CO_2 nicht erstarrendes Öl (Kp.₁₂ 216°, erhalten, das 2 Semicarbazone, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{S}$, FF. 255° u. 224°, lieferte. Die aus dem hochschm. Semicarbazon abgeschiedene Stammsubstanz bildet Täfelchen aus CH_3OH , F. 60–61°. Vff. nehmen bis auf weiteres in dem Öl ein Gemisch von 6,7- u. 5,6-Tetrahydrobenzothiochromanon (II. u. III.) an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1819 bis 1824. Marburg.)

LINDENBAUM.

Emil Aberdalden und Emil Klarmann, *Versuche über die Darstellung von Verbindungen von Diketopiperazinen mit Aminosäuren bezw. Polypeptiden*. 1,4-Di(chloracetyl)-2,5-diketopiperazin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ (I), B. durch Erhitzen von Glycinanhydrid u. ClCH_2COCl u. Nitrobenzol auf 140–160°. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle werden aus Nitrobenzol + Ä. umgefällt. Weiße Schüppchen vom F. 168,5°, l. in Chlf., Aceton, Essigäther, h. Xylol u. h. W., swl. in A. u. Ä. — Mit alkoh. NH_3 entsteht 1,4-Diglycylglycinanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ (II), blättrige

I.

II.



Kristalle aus der konz. von Cl u. NH_3 befreiten Lsg. Zers.-Punkt oberhalb 220°, wl. in k., ll. in h. W., unl. in den meisten organ. Lösungsm. Rk. stark alkal., Bismetk. positiv, mit Phosphorwolframsäure Trübung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 320–24. Halle a. S., Univ.)

GUGGENHEIM.

U. G. Bijlsma, *Eine Untersuchung über Novocainlösungen*. Schwachsaure

Lsgg. von Novocain verhalten sich in gleicher Weise bei Sterilisierung auf 100° u. 65°. Wird die Rk. durch NaHCO₃ nach der alkal. Seite verschoben, so ist das Novocain bei 100° nicht mehr beständig. Auch gegenüber konz. Benzoesäure ist Novocain nicht beständig. (Mededeel. Rijks. Inst. Pharmaco-Therapeut. Onderzoek. Nr. 5. 31—35. Sep.)

LEWIN.

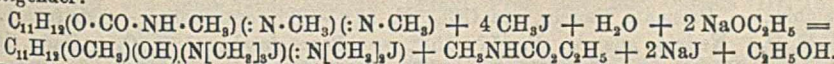
Max und Michel Polonovski, *Untersuchungen über die Alkaloide der Calabarbohne*. (IX). *Natur des dritten Stickstoffs des Eserins*. (VIII. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 23. 356; C. 1919. I. 743.) Vf. klären die Natur des dritten noch strittigen N-Atoms im Eserin auf, indem sie dasselbe im *Etheserolen*, das nur noch diesen N enthält, als tertiär u. methyliert feststellen. Sie berichtigen einige frühere Angaben.

Versuche. *Eseretholmethin*, F. 89° u. nicht 80°. — Pikrat, rotgelbe Krystalle, wl. in A., F. 196°. Das früher beschriebene *Jodmethylat* wird jetzt in äth. Lsg. hergestellt. Neutrale Rk. F. 103°. Es stellt ein Gemisch zweier isomerer Jodmethylate dar, die durch ein Gemisch von Ä. u. CH₃OH getrennt werden können. Das wl. ist ein neutrales Krystallpulver. F. 140—141°. $[\alpha]_D = +2^\circ$; das ll. aus den Mutterlauge hat $[\alpha]_D$ gegen -25° . Nur das d-Prod. liefert mit KOH fast quantitativ Etheserolen, während das l-Prod. unverändert bleibt. — Das ölig beschriebene Etheserolen ist mit Wasserdämpfen flüchtig u. konnte so krystallin erhalten werden; farblose Prismen, F. 48°. Wl. in W., ll. in organ. Lösungsm. $[\alpha]_D = -98^\circ$ (2,5% in A.). In alkoh. Lsg. mit FeCl₃ rotbraune Färbung. Gibt keine krystallisierten Salze. Pikrat, rötlich, amorph. — Jodmethylierung von Etheserolen. Wird dasselbe mit überschüssigem CH₃J im Wasserbad erhitzt, so verschwinden die ursprünglichen Schichten unter Krystallabscheidung. Der nach Entfernung des CH₃J erhaltene Rückstand wird mit W. aufgenommen, unverändertes Etheserolen mit Ä. entfernt u. zur Trockne gebracht. Es hinterbleibt das *Etheserolenjodmethylat*, C₁₄H₁₉O₃N, CH₃J. Prismen aus Aceton mit wenig Ä. F. 179°. $[\alpha]_D = -40^\circ$ (1,5% in W.). Das gleiche Prod. entsteht auch mit äquimolekularen Mengen CH₃J in methylalkoh. Lösungen. HJ entweicht nicht. Hierdurch ist die tertiäre Natur des N-Atoms im Etheserolen erwiesen. Überschüssige KOH fällt k. das Jodmethylat unverändert; in der Wärme wird CH₃OH abgespalten u. Etheserolen zurückgebildet. — *Isonitrosoetheserolen*, C₁₄H₁₈O₃N(NO)·H₂O. Durch Zufügen von NaNO₂ zur salzsauren Lsg. Rote Prismen aus A., F. 97°. Wl. in W., ll. in organ. Lösungsm. Schwach bas.; wird aus Lsgg. in konz. Säuren mit W. gefällt. Gibt die Rk. von LIEBERMANN nicht. Durch Red. entsteht kein NH₃. — Einw. von HNO₃ auf Etheserolen. Wird dasselbe mit der 7—8fachen Menge $\frac{1}{4}$ starker HNO₃ erhitzt, so entweichen bei 50° Stickoxyde; beim starken Abkühlen erhält man alsdann einen roten krystallin. Körper, wl. in A., F. 215°. Die Analyse ergab bislang noch keine Entscheidung; jedenfalls hat eine Oxydation stattgefunden, ferner ist NO₂, vielleicht auch NO ins Mol. getreten. Beim Erhitzen mit NaOH liefert diese Verb. quantitativ 1 Mol CH₃NH₂. Hieraus ergibt sich die Natur des dritten N-Atoms im *Eserin*: es ist tertiär u. methyliert. — Wird Etheserolen mit der 6fachen Menge Zinkstaub mit H-Strom dest., so entsteht eine flüchtige Verb., die sich mit HCl rötet u. die Fichtenspanrk. gibt. Hieraus folgt, daß Etheserolen noch den Pyrrolkern enthält. — *Hydroetheserolen*. Wird Etheserolenhydrochlorid mit Zn erwärmt u. ausgeäthert, so erhält man ein neutrales Öl, all. in Säuren unter allmählicher Grünfärbung. Alkalien färben rot. $[\alpha]_D = -30$ (0,07% in A.). Gibt mit NaNO₂ in essigsaurer Lsg. eine Isonitrosoverb., l. in Ä., wl. in PAe. — Jodmethylierung von Hydroetheserolen. Wird dasselbe mit überschüssigem CH₃J im Rohr erhitzt, so entsteht das *Dihydroetheserolenjodmethylat*, C₁₄H₂₁O₃N, CH₃J, nicht krystallin. Zur Reinigung wird es mit W. aufgenommen, Unverändertes mit Ä. entfernt, bis zur Konstanz eingedampft. $[\alpha]_D =$

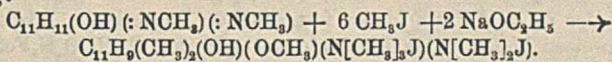
—20° in W. Verhält sich wie das Jodmethylat des Etheserolens. Die Unstimmigkeit zwischen dem *Etheserolen*, $C_{12}H_{11}(OH)N(OC_2H_5)$, der Vf. u. dem *Physostigmol* von STRAUS (LIEBIG'S ANN. 401. 350; C. 1914. I. 267) bleibt aufzuklären. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 970—77.) SIELISCH.

Max und Michel Polonovski, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne* (X). — *Bibasizität der Derivate des Eserins*. — *Dijodmethylate*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Anlagerung von 2 Mol CH_3J zu *Dijodmethylaten* vollzieht sich bei den *Dihydroderiv. des Eserins* direkt, besser mit Na-äthylat, bei den *Eserinderiv.* selbst nur in Ggw. von Na-äthylat. Die Basizität der Dihydroeserinverb. ist stärker als die der Eserinverb. — *Dijodmethylierung der Hydrobasen*. 1 g Dihydroeserinmethin in 7 ccm CH_3OH wird mit 2 Mol CH_3J 24 Stdn. u. nach erneutem Zufügen von CH_3J abermals 24 Stdn. erhitzt. Der Rückstand wird aus wss. Lsg. ausgeäthert; es resultiert *Dihydroeserinmethin*, $C_{18}H_{33}O_2N_2J_2$, feste zerreibbare M. von saurer Rk. — *Dihydroeseretholmethindijodmethylat*, $C_{18}H_{34}O_2N_2J_2$. Darst. analog. Amorph, neutrale Rk. Diese *Dijodmethylate* können aus den konz. alkal. Lsgg. unverändert gefällt werden u. werden auch in der Wärme nicht zersetzt. — *Bibasizität der Hydrobasen*. Die Existenz der *Dijodmethylate* beweist, daß die Hydrierung die Basizität des zweiten N-haltigen Ringes vermehrt hat; so kann Eserethol mit Helianthin als einsäurige, Dihydroeserethol als zweisäurige Base titriert werden. Auch beim Eserin u. seinen *Deriv.* ist bisweilen *Bibasizität* beobachtet worden; so wird aus 0,708 g Eserinsulfat durch Kochen mit 5 ccm 5%_{ig} Lsg. von Siliciumwolframsäure u. 55 ccm 1%_{ig} H_2SO_4 das *Eserinsiliciumwolframat*, $12 WO_3SiO_2 \cdot 2 H_2O + 2 C_{18}H_{31}O_2N_2 + n H_2O$, gewonnen.

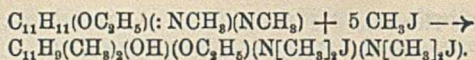
1 Mol Dihydroeserolen oder einfacher Dihydroeserin wird mit 2—3 Mol Na-äthylat in absol. alkoh. Lsg. u. etwa 10 Mol CH_3J 3 Stdn. im Rohr erhitzt. Der trockne Rückstand wird mit W. aufgenommen, Verunreinigungen mit Ä. entfernt, das W. abgedampft. Es resultiert das *Dijodmethylat des Dihydroeserometholmethins*, $C_{17}H_{32}O_2N_2J_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 205° (Zers.). Wl. in absol. A. Bei der Rk. werden 2 CH_3J , 2 CH_3- u. eine OH-Gruppe aufgenommen, wobei unter Ringspaltung die *Methinbase* entsteht. Der Vorgang ist beim Dihydroeserin folgender:



Die gleiche Verb. wurde von *Dihydroeserinmethin* ausgehend gewonnen. — *Dijodmethylatderiv. des Eserometholmethins*. Das Eserin selbst lieferte bei gleicher Behandlung eine *Verb.* für die die Formeln $C_{19}H_{36}O_2N_2J_2$ u. $C_{19}H_{34}O_2N_2J_2$ bei der Analyse unentschieden bleiben. Rohprod. mit A. gewaschen, F. 215°. Aus W. umkristallisiert, F. 235° (zers.). Fast unl. in absol. A. Die *Verb.* ist zweifellos identisch mit einem Prod. von STEDMAN (Journ. Chem. Soc. London 119. 891; C. 1921. III. 731). Der Vorgang ist dem beim Dihydroeserin beschriebenen wohl analog:



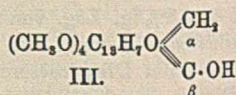
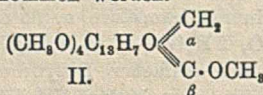
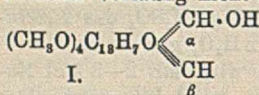
Die gleiche *Verb.* konnte aus dem *Eserolin*, dem *Eserolinjodmethylat* und dem *Eserometol*, das ist der Methyläther des Eserolins, der zu dem Zwecke mit Na-äthylat u. Toluolsulfosäuremethylester dargestellt wurde, erhalten werden. Sie färbt sich mit $FeCl_3$ nicht mehr, verd. Alkali löst nicht; selbst fixe Alkalien entfernen das Jod nicht mehr. Zn u. HCl hydrieren nicht mehr, woraus sich ergibt, daß die Doppelbindung verschwunden ist, an die sich wahrscheinlich 2 CH_3- Gruppen angelagert haben. — *Dijodmethylatderiv. des Eseretholmethins* *Eserethol* u. *Eseretholmethin* zeigten analoges Verhalten. Die *Dijodmethylierung* vollzieht sich für das *Eserethol* wahrscheinlich wie folgt:



Immerhin bleiben für die Verb. die Formeln $C_{23}H_{33}O_2N_2J_2$ u. $C_{20}H_{26}O_2N_2J_2$ strittig. Krystalle, F. 207° (zers.). L. in A. Vf. erörtern noch eine Reihe sich ergebender Widersprüche, ohne eine Entscheidung fällen zu können. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 977–88.)

SIELISCH.

M. Nierenstein, *Catechin*. V.: *Strukturisomere Catechine*. (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 604; C. 1922. III. 1134.) Vf. hat festgestellt, daß die aus dem *Tetramethylacacatechin* (I.) nach Teil IV. erhaltene *Pentamethylverb.* (II.) ident. ist mit dem *Pentamethylderiv.* des im Würfelgambir u. *Pegucatechu* vorkommenden *Catechins*, „C.“ Letzteres wird als *Isoacacatechin* bezeichnet. II. ist also strukturisomer mit *Pentamethylacacatechin* (vgl. I.). Aus beiden *Pentamethylverb.* wird eine CH_3 -Gruppe leicht abgespalten. II. geht dabei in *Tetramethylisoacacatechin* (III.), das Isomere in I. über, denn beide *Tetramethylverb.* werden zu *Dimethylphloroglucin* u. *Veratrumsäure* oxydiert. — Vf. verzichtet auf die Wiedergabe graph. Formeln, solange die Polemik mit FREUDENBERG über die Konst. des *Catechins* nicht geklärt ist (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3831; C. 1923. I. 545). — Vf. hat in den dem *Pegucatechu* öfters anhaftenden Blättern zwar *Quercetin* nachgewiesen. Da jedoch botan. Unterss. zufolge diese Blätter in keiner Beziehung zum *Catechubaum* stehen, kann ein genet. Zusammenhang zwischen *Quercetin* u. *Catechin* vorläufig nicht angenommen werden.

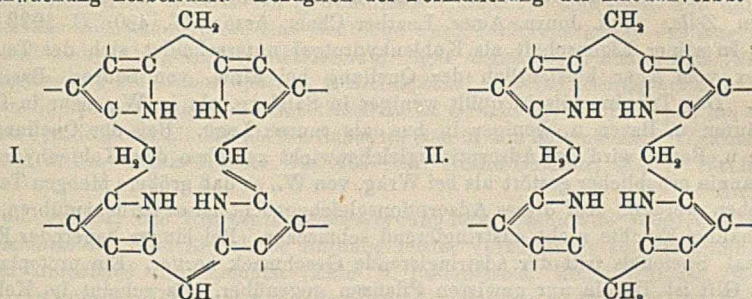


Versuche. *Isoacacatechin*, $C_{18}H_{14}O_8$. Aus Würfelgambir u. *Pegucatechu* nach PERKIN u. YOSHITAKE (Journ. Chem. Soc. London 81. 1167; C. 1902. II. 702.) Nadeln aus W., ohne Krystallwasser, F. 237–238°, opt.-inakt. — *Tetramethylisoacacatechin*, $C_{18}H_{22}O_8$ (III.). 1. Durch Methylieren der vorigen Verb. — 2. Aus synthet. *Pentamethylisoacacatechin* (II.) durch Schütteln mit 1 Mol. *Acetylchlorid* in trockenem Bzl. (3 Stdn.) — 3. Ebenso aus *Pentamethylisoacacatechin* aus Würfelgambir. — Prismat. Nadeln aus CCl_4 , F. 171–172°, opt.-inakt. — *Acetylverb.*, $C_{21}H_{24}O_7$. Nadeln aus A., F. 157–158°. — *Benzoylverb.*, $C_{28}H_{28}O_7$. Darst. in Pyridin. Nadeln aus CH_3OH , dann CCl_4 + Bzl. (2:3), F. 141–142°. — *Tetramethylacacatechin*. Analog aus *Pentamethylacacatechin*. F. 135–137°. — *Pentamethylisoacacatechin*, $C_{20}H_{24}O_8$ (II.). Durch Methylieren von *Isoacacatechin* aus Würfelgambir u. von III. mit CH_2N_2 . Nadeln aus A., F. 127°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1877–79. Bristol.)

LINDENBAUM.

William Küster, *Über Rhodanhämine*. Von aus Eg. erhaltenem α -Hämin u. dem aus *Aceton* + H_2SO_4 dargestellten β -Hämin, sowie dem *Methylester* des letzteren können kristallisierte *Rhodanderiv.* hergestellt werden, an welchen sich die zwischen der α - u. β -Form bisher festgestellten Isomerien u. Löslichkeitsunterschiede nachweisen lassen. Das *Rhodanid* der α -Form, $C_{34}H_{32}O_4N_4FeSCN$, bildet große 6-seitige Blättchen, das der β -Form langgestreckte ein- oder beidseitig dachförmig zugespitzte Prismen. Bei der Einw. von *Pyridin* verwandelt sich der α - in den β -Typus. Bei längerer Einw. wird letzterer in die *Pseudoform* umgelagert, die sich auch in mit verd. H_2SO_4 angesäuertem A. auflöst. Der α -Typus wird durch *Diazomethan* nur zu 30% der β -Typus vollständig methyliert. Die *Rhodanhämine* zeigen in *Benzonitril* eine viel geringere Leitfähigkeit als die Br- u. Cl-Hämine, die α -Form die geringste, die β -Form eine etwas größere, namentlich wenn sie aus der α -Form durch Einw. von *Pyridin* erhalten wurde. Bei zunehmender Verd. zeigen α - u. β -*(Aceton)-Rhodanhämine* eine Zunahme der Leitfähigkeit, namentlich

bei längerem Aufbewahren, wenn eine Umwandlung der Farbstoffe erfolgt. Die Leitfähigkeit der α -Rhodanhämone wird hauptsächlich durch das Acyl, nur in geringem Maße durch das Carboxyl bestimmt u. durch Einführung eines Methyls nur unwesentlich verändert, während bei der β -Form die Methylierung eine bedeutende Abschwächung herbeiführt. Bezüglich der Formulierung der Rhodanverbb. gelten



die bei den Chlorhäminen entwickelten Vorstellungen, welche durch die Annahme der Küsterschen Häminformel (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 469; C. 1913. I. 1031) gerechtfertigt werden. Für *Mesoporphyrinogen* wird die der Zus. $C_{34}H_{42}O_4N_4$ entsprechende Formel I, der Formel II., welche der von H. FISCHER angenommenen Zus. $C_{34}H_{44}O_4N_4$ entspricht, vorgezogen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 157—87. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

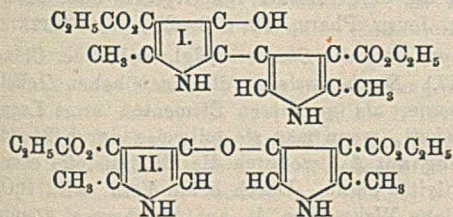
GUGGENHEIM.

Andrew Hunter und Henry Borsook, *Über die Frage der Gegenwart des Tryptophanradikals im Molekül des Haemoglobins*. (Vgl. FÜRTH u. Nobel, Biochem. Ztschr. 109. 103; C. 1921. I. 62.) Vff. verwandten ebenfalls die colorimetr. Methode nach VOISENET. Mehrfach umkrystallisiertes Oxyhämoglobin zeigte einen unverminderten Tryptophangehalt, woraus Vff. im Gegensatz zu FÜRTH u. NOBEL (l. c.) schließen, daß Tryptophan im Hämoglobinmolekül enthalten ist. Die vorgefundene Menge läßt annehmen, daß 2 Mol. Tryptophan im Globinmolekül enthalten sind. Das abweichende Resultat erklären Vff. aus der Verwendung zu verd. Globinlsgg. von seiten jener Autoren. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [III] 16. V, 79—81. Toronto.)

LEWIN.

Erich Benary, *Bemerkungen zu der Mitteilung von Hans Fischer und Ernst Loy: Synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffes*. I. Vf. glaubt,

daß die von FISCHER u. LOY (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 59; C. 1923. III. 933) für das aus 3-Oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäureester dargestellte Kondensationsprod. eher der von ihm aufgestellten Formel I als der von FISCHER u. LOY angenommenen II. entspricht u. daß die Aufklärung der Bilirubinkonst.



durch das Studium dieser β -Oxyrpyrrolderivv. nicht gefördert wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 304—6.)

GUGGENHEIM.

M. Nierenstein, *Über ein allem Anscheine nach zuckerfreies Tannin*. Vf. hat den Befund von MITCHELL (Analyst 48. 2; C. 1923. II. 862) an demselben ihm zur Verfügung gestellten Tannin von $[\alpha]_D^{20} = 51,8^\circ$ (in wss. Lsg.) bestätigt. Er fand an Glucose: nach der Säurehydrolyse polariskop. 0 bis 0,3%, maßanalyt. 0,7 bis 3,2%; nach der Hydrolyse mit Tannase polariskop. u. maßanalyt. 0,4 bis 0,6%. Den maßanalyt. Bestst. kommt, wie Vf. früher festgestellt hat, wenig Wert

zu. Es scheint sich demnach um ein zuckerfreies, nur *opt.-akt. Leukodigallussäure* enthaltendes Tannin zu handeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1876. Bristol.) LB.

E. Biochemie.

Francis E. Lloyd, *Über das Vorkommen und die Funktion des Tannins in der lebenden Zelle.* (Vgl. Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 17. 430: C. 1922. III. 1201.) In seiner Eigenschaft als Kohlenhydratgel unterscheidet sich der Tanninkomplex vom Agar hinsichtlich der Quellung bei Einw. von Säuren, Basen u. Salzen. Das Tanninemulsoid quillt weniger in Salzlsgg. als in W., mehr in Lsgg. von Säuren u. Basen u. weniger in bas. als sauren Lsgg. Bei der Quellung in Säuren u. Basen wird das Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem Kohlenhydrat u. dem Tannin erheblich gestört als bei Wrkg. von W., so daß größere Mengen Tannin abgegeben werden. Auf dieses Adsorptionsgleichgewicht ist es zurückzuführen, daß tanninhaltige Früchte nicht adstringierend schmecken. Bei länger dauernder Einw. des alkal. Speichels tritt der adstringierende Geschmack hervor. Ein protoplasmatisches Gift ist Tannin nur gewissen Pflanzen gegenüber. Es scheint im Kohlenhydratstoffwechsel der Pflanze eine Rolle zu spielen. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [III] 16. V. 1—12. 1922.) LEWIN.

I. Pflanzenchemie.

E. Fickendey, *Über einen pflanzlichen Gummi im Fruchtfleisch von Ölpalmfrüchten.* Zum Ref. aus Kolloid-Ztschr. 33. 107 (C. 1923. III. 1029) ist nachzutragen: Durch 12-std. Erhitzen der Früchte bei 100° gelang es, den Gummi durch die vorhandenen organ. Säuren unter B. von Pentosen zu hydrolysieren, wobei die schleimige Beschaffenheit verschwindet; hierbei ist jedoch die B. von Zucker erheblicher als der gefundenen Gummimenge entspricht, so daß anscheinend ein Teil des Gummis in unl. Form sich der Best. entzieht. (Chem. Weekblad 20. 478—79. Poeloe Radja, Sumatra.) GROSZFELD.

Josiah C. und Bertha L. De G. Peacock, *Das Tannin der wilden Kirschrinde.* Nach PROCTOR enthält wilde Kirschrinde Tannin u. Gallussäure. Vff. fanden, daß Gallussäure nicht vorhanden ist. Das Tannin ist eisengrünend, gibt durch Einw. von Säuren ein rotes Phlobaphen u. ist das bittere, adstringierende, aber nicht das fluoreszierende Prinzip der Rinde. In der lebenden Pflanze ist Benzaldehyd, in der trockenen freie Benzoesäure; letztere zers. das in k. W. l. Tannin u. verursacht Trübung oder Nd. in den Auszügen, die durch Zusatz von Glycerin oder Essigsäure verhütet werden können. (Amer. Journ. Pharm. 95. 613—23.) DIETZE.

E. Canals, *Chemische Untersuchungen über die Sucrase.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 921; C. 1923. I. 547.) Saccharaselsgg., die einen hohen Gehalt an Mg u. P₂O₅ aufweisen, sind wirksamer als an diesen Elementen arme Lsgg. Nichtsdestoweniger steigt die Wirksamkeit, wenn man sie teilweise durch 24-std. Dialyse entfernt. Dagegen setzt Fällung mit A., wodurch die Mineralstoffe ebenfalls teilweise entfernt werden, die Aktivität herab. Durch beide Verff. wird P₂O₅ leichter als Mg entfernt. Die schädliche Wrkg. von A. auf Saccharase könnte kolloidchem. Ursachen haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1333—41. 1922.) RICHTER.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

H. Hérissé, *Über die Umkehrbarkeit der Fermentwirkung der α , d-Mannosidase.* Das Ferment des Luzernesamens (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 25. 497; C. 1923. I. 43) vermag in 10% ig. CH₄O-Lsg. sowohl die Synthese wie die Spaltung des α -Methyl-d-Mannosids zu bewirken; das Gleichgewicht wird von beiden Seiten bei

Überführung von 46–47% der Mannose in das Mannosid erreicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 779–82.) SPIEGEL.

Ernst Kadisch, *Über Sauerstoffindikatoren in der Bakteriologie*. Das Wesen des O₂-Indicators besteht darin, daß er mit O₂ eine chem. Verb. eingehen kann, daß diese Umsetzung bereits bei gewöhnlicher Temp. vor sich geht und daß das resultierende Umsetzungsprod. eine deutliche Farbendifferenz gegen das Ausgangsprod. darbietet. Als geeignete Indikatoren, Agar zugesetzt, erwiesen sich *Methyl-p-aminophenol*; *1-2-4-Diaminophenol*, *p-Aminophenol* u. *p-Oxyphenylglycin*. Alle geeigneten Substanzen tragen die Substituenten in *p*-Stellung; die Gruppen am Kern sind von deutlicherem Einfluß als die Substituenten in den Seitenketten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 90. 462–68. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) ARON.

Rud. Oehler, *Die Riegelsche Amöbenfärbung beim Studium der feineren Struktur von Zuchtamöben*. Die Riegelsche Färbung leistet Vorzügliches zur Erkennung des feineren Innenbaus der Amöben (Ekto- u. Endoplasma, Zelleinschlüsse, Körnelungen, Nahrung). Herstellung durch Schütteln gleicher Teile Chlf. u. *Manson-Lsg.* (5% Borax u. 2% Methylenblau in W.) oder irgendeiner anderen alkal. Methylenblaulsg.; die Farbbase geht mit rubinroter Farbe in das Chlf. über, das abpipettiert u. benutzt wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 90. 494–96. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) ARON.

Mario Tinti, *Einfluß von Vitaminen auf das Wachstum einiger Bakterienarten*. C-Vitamin in Form von Karotten- u. Zitronensaft, sowie B-Vitamin in Form von Hirnsaft fördern das Wachstum von Influenza- u. Pertussisbacillen auf autoklaviertem Blutagar stark, das des Friedbergerschen Hundebacillus ebenfalls, aber weniger intensiv. Durch 2 Std. langes Kochen oder 15 Min. langes Erhitzen im Autoklaven verlieren die Vitamine jede Wrkg. Der Einfluß des A-Vitamins in Form einer 1%ig. Lebertranemulsion auf das Bacillenwachstum war erheblich geringer als das der beiden anderen Vitaminarten, aber beim Influenza- u. Keuchhustenbacillus doch deutlich. Für das Wachstum der untersuchten hämoglobiphilen Bacillen sind zwei Faktoren notwendig, 1. Hämoglobin u. 2. accessor. Stoffe. Der Einfluß der gleichen Vitamine auf das Wachstum von Diphteriebacillen u. Streptokokken auf Agar war deutlich, jedoch wurde ein so gutes Wachstum wie das von Diphteriebacillen auf Loefflerscher Serumplatte u. von Streptokokken auf Blutagar durch die Vitaminzusätze nicht erreicht. Bei drei Meningokokkenstämmen war eine Verbesserung des Wachstums durch die Vitamine auch nicht andeutungsweise vorhanden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 90. 401–07. Univ. Greifswald.) ARON.

Sukeyasu Okuda, *Weitere Untersuchungen an Pyocyaneusbakteriophagen*. (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 36. 125; C. 1923. I. 1040.) Bei einigen Pyocyaneusstämmen machte der Nachweis von Bakteriophagen Schwierigkeiten, insofern als auf Agarplatten des einzigen bisher bakteriophagenfrei gefundenen Stammes „Herbert“ nicht die üblichen Löcher, sondern nur weniger auffällige Wachstumsänderungen ohne Dunkelfärbung auftraten; die betreffenden Bakteriophagen waren auch sehr hitzeempfindlich, so daß zu ihrem Nachweis nur Berkefeldfiltrate benutzt werden konnten. Es handelt sich um ganz geringe Bakteriophagenwrkgg., sozusagen Vorstufen. Die einzelnen Stämme erzeugten bei „Herbert“ ganz spezif. Festigkeit. Ein Bakteriophage gleicher Wrkg. auf Pycyaneus ließ sich bei mindestens einem Stamme von *Bac. fluorescens liquefaciens* nachweisen, ein neuer Beweis für die Zusammengehörigkeit beider Arten. (Wien. klin. Wchschr. 36. 638–39. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

J. Kabelik und S. Freudmann, *Über den Einfluß von Salzen auf die Vibrionen der Cholera asiatica*. 3%ig. Salz-Peptonwasser ist für Cholera viel vorteil-

hafter als das bisher verwendete $\frac{1}{2}\%$ ige. Die für einen bestimmten Mikroben optimale p_H eines Nährbodens ändert sich mit dem Salzgehalt; sie ist auch bei verschiedenen Nährböden (Bouillon, Peptonwasser) nicht die gleiche. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 90. 407—13. Brünn u. Olmütz.) ARON.

3. Tierchemie.

D. Olmer, L. Payan und J. Berthier, *Kaliumgehalt einiger Organe beim normalen und dem mit KCl vergifteten Hunde*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 867; C. 1923. I. 988.) Vff. geben in einer Tabelle für 4 Hunde A (Kontrolle), B, C u. D den Gehalt an K für 100 g Substanz für Leber, Niere, Milz, Gehirn, Myokard, Muskulatur, Schilddrüse u. Nebennieren an. Hund B wurde mehrere Tage nach subcutaner Injektion von 950 cm $0,5\%$ ig. KCl-Lsg. getötet, Hund C ebenso nach 800 cm; Hund D starb nach intravenöser Injektion von 390 cm der gleichen Lsg. unter allgemeinen Krämpfen. Die Unterschiede im K-Gehalt der gleichen Organe der verschiedenen Tiere sind sehr gering. (C. r. soc. de biologie 89. 330—32. Marseille, Ecole de méd.) WOLFF.

M. Doyon und J. Vial, *Nucleinsäuren und Nucleate von praktischen Gesichtspunkten aus. Haltbarkeit der Lösungen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1351; C. 1923. I. 981.) Vff. benutzen Nucleinsäure aus den Mesenterialganglien vom Rind. Damit das Blut nicht lackfarben wird, löst man die Säure in schwach alkal. Lsg., die 5% Na_2CO_3 u. 4% NaCl enthält. Wird die Lsg. durch größeren Gehalt an Nucleinsäure wieder sauer, so trübt sie sich während der Sterilisation im Autoklaven, wird milchig u. gibt zum Teil einen Nd., dann einen zweiten Nd. aus dem Filtrat des ersten, ohne daß die Säure an Wrkg. einbüßt. Diese Veränderungen treten bei schwacher Konz. mit noch alkal. Rk. (Na-Salz) nicht ein, selbst bei $\frac{1}{4}$ std. Erhitzen im Autoklaven auf 110° . 5 cm der Lsg. 2:300 verhindern die Gerinnung von 20 g arteriellen Hundeblutes; das unmittelbare zentrifugierte Plasma ist farblos u. haltbar. 1 cm der Lsg., in den Rückenlymphsack eines Frosches gespritzt, macht das Blut für mehrere Stdn. ungerinnbar. Gepulverte Nucleinsäure hält sich in gelben, fest verschlossenen Gläsern sehr lange, später verändert sie sich u. rötet sich. Die Alkalisalze, namentlich das Na-Salz, sind noch haltbarer. Man erhält sie durch 2 std. Erhitzen des zerkleinerten Gewebes mit NaOH u. Na-Acetat auf dem Wasserbade nach NEUMANN, dann neutralisiert man, filtriert, konz., fällt mit gleichem Vol. 95% ig. A., löst den zentrifugierten Nd. in dest. W., erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbad, filtriert, fügt gleiches Vol. 95% ig. A. hinzu u. wiederholt dies, bis mit A. kein Nd. mehr eintritt, gibt dann zu dieser wss.-alkoh. Lsg. das doppelte Vol. 95% ig. A., der 5% gesätt. wss. Na-Acetatlg. enthält. Das ausfallende Na-Nucleat wird mit A. u. Ä. gewaschen, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. K- u. NH_4 -Salz gewinnt man entsprechend. Die Alkalisalze sind weiß, sehr haltbar, können in wss. Lsg. im Autoklaven sterilisiert werden. Bei starker Konz. bildet sich ein geringer Nd., der ohne Bedeutung ist. 3% ig. Na-, 2% ig. NH_4 -, 1% ig. K-Salz genügen zur Gelbildung. Das Na-Salz hemmt die Gerinnung in vitro schon in Konz. 1,5 bis 2:1000 Blut, in vivo, in den Froschlymphsack gespritzt, schon durch 1 cm der 1% ig. Lsg. ohne tox. Wrkg. Li-, Ba-, Sr-, Ca-Salze sind unl. in W. u. in schwach alkal. Lsg., aber l. in stark konz. Lsgg. von Nucleinsäure. (C. r. soc. de biologie 89. 396—98.) WOLFF.

Paul Rémy, *Über die Lokalisation einer oxydierenden Diastase im Bindegewebe der Gastropoden (Pulmonaten)*. Untersucht wurden *Helix pomatia* L., *H. aspersa* Müll., *H. hortensis* Müll., *H. nemoralis* L., *Agriolimax agrestis* L., *Arion rufus* L., *Limnaea auricularia* L., *L. stagnalis* L. Die Peroxydase befindet sich in den Leydigischen Zellen. Bei den Landpulmonaten findet sie sich als Körnchen um die Exkretionsvakuolen dieser Zellen herum, bei den im W. lebenden in den der

Exkretion dienenden Leydig'schen Zellen. Die Lage der Peroxydasekörnchen wird genau beschrieben. (C. r. soc. de biologie 89. 336—38. Nancy, Zool. Lab.) WF.

B. A. Houssay, *Von den Giftschlangen Argentinien's produzierte Giftmengen.* (Vgl. HOUSSAY u. GUGLIEMETTI, C. r. soc. de biologie 88. 367; C. 1923. III. 510.) Die Giftmenge wechselt mit dem Umfang der Tiere, Gefangenschaft, Ernährung, Klima, Mundkrankheiten, Häufigkeit der Giftauspressung, die mit der Hand erfolgt. Die Sekretmenge ist im Sommer am größten. *Lachesis alternatus* scheidet im Mittel im Jahr 113 mg Gift aus, *L. neuwiedi* 46, *Crocalus terrificus* 47. Die Trockengewichte betragen 24—29 bzw. 24 bzw. 31% des frischen Giftes. (C. r. soc. de biologie 89. 449—51. Buenos-Aires.) WOLFF.

4. Tierphysiologie.

H. Studel und S. Izumi, *Zur Frage des biologischen Abbaues der Harnsäure.* Das K-Salz der Uroxansäure, $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, ein Oxydationsprod. der Harnsäure (vgl. BILTZ u. ROBL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1950; C. 1921. I. 279) wird durch einen Extrakt von Rindernieren, der imstande ist, Harnsäure in Allantoinensäure überzuführen, nicht in Allantoin verwandelt. Die Uroxansäure wäre also demgemäß kein Zwischenprod. bei der Harnsäureoxydation. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 188—94. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

Andrew Hunter und J. A. Morrell, *Vorläufige Mitteilung über die Wirkung der Arginase und ihrer Verwendbarkeit bei der Bestimmung von Arginin.* Die Zerlegung von Arginin durch Arginase schien quantitativ zu sein. Das Optimum der [H⁺] für die Rk. lag bei $pH = 7,0$. Ein Überschuß an H⁺ wirkte hemmend. Bei zunehmender Alkalinität sinkt die Rk. weniger schnell. Selbst bei $pH = 8,8$ wurden noch 20% Arginin zerlegt. Bei 50° verlief die Rk. am schnellsten, bei 70° wurde das Ferment inaktiviert. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [III] 16. V. 75 bis 77. 1922. Toronto.) LEWIN.

B. Brinkman und A. von Szent-Györgyi, *Untersuchungen über die chemischen Ursachen der normalen und pathologischen Hämolyse.* — I. *Die Isolierung von hämolytischen Stoffen aus normalem Menschenblut.* Aus n. Blut lassen sich durch Fettlösungsmittel stark hämolyt. wirkende Stoffe extrahieren, die höhere Fettsäuren darstellen. — II. *Über den Zustand, in dem die stark hämolytisch wirkenden Fettsäuren im normalen Blut vorkommen.* Durch Best. der Oberflächenspannung in Blut u. Serum konnten Vf. nachweisen, daß die Fettsäuren nicht frei im Blut vorhanden sein können, sondern als Ca-Seifen vorkommen u. als solche eine erheblich herabgesetzte Capillaraktivität zeigen. Aus der Bindung der Fettsäuren an Ca erklärt sich das Fehlen der hämolyt. Wrkg. Nur *Linolensäure* wird durch Ca nicht inaktiviert. — III. *Experimentelle Anämie infolge von Linolensäureinjektion.* Eine Injektion von 200 mg Linolensäure pro Tag verursacht bei Kaninchen eine chron. hämolyt. Anämie. Die durch *Lecithin* bewirkte Hämolyse ist größtenteils auf Rechnung der Linolensäure zu setzen, die einen erheblichen Prozentsatz der in den Phosphatiden enthaltenen Fettsäuren ausmacht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 152—54, 155—59, 483—86. Groningen.) LEW.

Wallace O. Fenn, *Die Phagocytose fester Teilchen.* IV. *Kohle und Quarz in Lösungen verschiedener Acidität.* (III. vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 575; C. 1921. III. 1486.) Rattenleukocyten nehmen in saurer Lsg. Quarzteilchen schneller als Kohle auf, in alkal. Lsg. Kohle schneller als Quarz. In Ggw. von Akaziengummi wird stets Kohle schneller aufgenommen. MnO_2 wird gegenüber $MnSiO_4$ oder Quarz ungleich schneller phagocytiert, indem MnO_2 eine ausgesprochene Anziehungskraft auf Leukocyten ausübt, die Kohle u. Quarz nicht besitzen. Auch Sporen von *Penicillium* werden schneller aufgenommen als Quarz. Besonders kleine Quarzteilchen von 1μ im Durchmesser werden langsamer als größere auf-

genommen. Messungen des Kohlelektrodenpotentials u. Kataphorese der Teilchen haben keine Erklärung für die verschieden schnelle Phagocytose von Kohle u. Quarz bei verschiedener [H⁺] gegeben. (Journ. Gen. Physiol. 5. 311—25. Boston, HARVARD Med. Sch.) WOLFF.

G. Parturier, *Einfluß der Temperatur auf den Cholesteringehalt des Meerschweinenserums*. Die Meerschweinchen wurden 100 Min. bis 3 Stdn. im Brutschrank bei 37° gehalten. Das Blut wurde durch Herzpunktion entnommen, der Vers. erst 3 Wochen nachher ausgeführt. Die Tiere verloren im Mittel 3,6% an Gewicht, der Cholesteringehalt stieg im Mittel um 48%, bei anderen, gleichartig behandelten Tieren stieg der Gesamt-N-Gehalt des Blutes um 16,1% bei Verminderung des Körpergewichts um 4%. (C. r. soc. de biologie 89. 405—6. Paris, Med. Fak.) WOLFF.

B. Cestan, M. Drouet und H. Colombies, *Untersuchungen über die Harnsäure der Spinalflüssigkeit. Die Grenzen des Harnsäuregehaltes bei klinisch Gesunden*. (Vgl. MYERS u. FINE, Journ. Biol. Chem. 37. 239; C. 1919. III. 109. CHAUFFARD, BRODIN u. GRIGAUT, C. r. soc. de biologie 86. 355; C. 1922. I. 840.) Die Grenzen des Harnsäuregehaltes der Rückenmarksfl. schwanken bei klin. gesunden Menschen stärker als bisher angenommen, nämlich von 0,003—0,040‰, der mittlere Spiegel beträgt in der Spinalfl. bei n. Urikämie 0,014‰, ist also viel höher, als von den genannten Autoren angegeben. Zwischen den absol. Zahlen des Harnsäuregehaltes in Spinalfl. u. Blut gibt es keinen Parallelismus; das Verhältnis dieser beiden zueinander schwankt von 1:13 bis 2:3. (C. r. soc. de biologie 89. 371—73. Toulouse, Med. Fak.) WOLFF.

W. Byffel, *Untersuchungen über den Einfluß der Milieubedingungen auf die Atmung überlebender Gewebe*. Die mittels der Dinitrobenzoldmethode von LIPSCHITZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 189; C. 1920. III. 261) gemessene Atmung überlebenden Muskelgewebes von Meerschweinchen, Tauben u. Fröschen zeigte eine große Abhängigkeit von der Konz. des PO₄-Ions. Fehlt dieses, so ist die Atmung sehr gering. Sie ist bei einer Konz. von 0,08—0,09 Mol. am stärksten, bei weiterer Steigerung der Konz. erfolgt wieder ein Abfall. Als Reaktionsoptimum ergab sich p_H = 9 bis 10. Bei p_H = 4 beträgt die Atmung nur einen Bruchteil des Optimums. Der Abfall erfolgt hauptsächlich zwischen p_H = 6 bis 8 u. p_H = 10—12. Das Temperaturoptimum liegt bei Meerschweinchen- u. Taubenmuskulatur bei 40°, bei Froschmuskulatur bei 20—35°. Die Maximalwerte der verschiedenen Muskulaturen, unter sich verglichen, ergeben für Tauben die höchsten, für Meerschweinchen die niedrigsten Werte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 223—47. Zürich, Univ.) GUGGENHEIM.

P. Roelli, *Die Aktivierung der Invitroatmung durch Muskelkochsaft, untersucht an verschiedenen Gewebearten von gesunden Tauben, Beriberitauen und Hungertauben*. Die verminderte Gewebeatmung verschiedener Organe beriberikranker Tauben erfährt durch Zusatz des im Muskelkochsaft enthaltenen thermostabilen Atmungskörpers eine geringere Erhöhung als bei den Organen n. Tiere. Bisweilen fehlte sogar jede Aktivierung. Infolgedessen wird die gegenüber der n. Gewebeatmung bestehende Insuffizienz des kranken Gewebes durch den Zusatz des Muskelkochsaftes nicht bloß nicht aufgehoben, sondern sie kommt noch deutlicher zum Ausdruck. Daraus wird geschlossen, daß die Ursache der bei den avitaminosen Tieren herabgesetzten Gewebeatmung in einem Defizit des thermolabilen Strukturfaktors in den Geweben liegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 284—303. Zürich, Univ.) GUGGENHEIM.

K. Rohr, *Vergleichende Untersuchungen über die Atmungsgröße verschiedener Gewebearten und ihren Gehalt am Vitaminfaktor B*. Nach den HCN-Verss. von HESS (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 284; C. 1922. I. 475) die Herabsetzung der

Gewebeatmung avitaminoser Tiere im Zusammenhang mit der Verarmung des Organismus an den die O-Verwertung vermittelnden Biokatalysatoren B. Der Vergleich der Atmungsgröße verschiedener Meerschweinchenorgane mit ihrem Gehalt an Vitamin ergab einen direkten Beweis für den stofflichen Zusammenhang dieser beiden Faktoren. In bezug auf Atmungsgröße ergab sich folgende Reihe: Niere, Leber, Gehirn, Muskel. Der Vitamingehalt ließ sich weniger genau bestimmen, doch stand auch hier die Niere obenan. Die Atmungsgröße wurde an den überlebenden Organen bestimmt, der Vitamingehalt durch die Schutzwrkg., welche Verfütterung der verschiedenen Organe auf mit Reis gefütterte Tauben ausübt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 248—67, Zürich, Univ.) GUGGEHEIM.

L. Berczeller und **A. Billig**, *Über die lebenserhaltende Wirkung der Leguminosen*. Mit Gartenbohnen (*Phaseolus vulgaris*) ernährte Ratten leben nur einige Tage, mit Pferdebohnen (*Vicia faba*) in gleicher Weise einseitig gefütterte Tiere leben 15—21mal länger. Die alte europäische Pferdebohne ist daher nach ihrem biol. Wert unbedingt höher zu schätzen als die aus Amerika gebrachte Gartenbohne. (Biochem. Ztschr. 139. 225—28. Wien, Univ.) ARON.

Casimir Funk und **Louis Freedman**, *Das Vorhandensein eines das Hefewachstum fördernden Vitamins im Rohrzucker*. Gewöhnlicher Rohrzucker enthält in kleinen Mengen einen vitaminartigen Stoff, der das Wachstum der Hefezellen fördert u. wahrscheinlich mit dem Vitamin D identisch ist. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus A. kann der vitaminartige Stoff aus dem Rohrzucker entfernt u. aus dem Rückstand der alkoh. Lsg. bis zu einem gewissen Grade durch kalten A. extrahiert werden. Das Hefewachstum hängt von zwei Faktoren ab, der in den Nährböden bezw. den zu ihrer Bereitung dienenden Material (wie z. B. Rohrzucker) vorhandenen u. der bei der Überimpfung hereingebrachten Vitaminmenge. Aus vitaminreichen Kulturen gewonnene Hefezellen ergaben, wenn sie zur Beimpfung verwandt werden, ein besseres Hefewachstum als aus vitaminarmen Kulturen stammende. Hefe kann Vitamin nur in Ggw. von Vitamin D synthetisieren, weil sie bei Fehlen dieses Vitamins nicht wächst. (Journ. Biol. Chem. 56. 851—60. New York.) ARON.

Arthur Scheunert, **Martin Schieblich** und **Elsbeth Schwanebeck**, *Zur Kenntnis der Vitamine*. I. Mitteilung. *Über den Vitamingehalt des Honigs*. Aus Fütterungsverss. an wachsenden Ratten, Tauben u. Meerschweinchen mit drei verschiedenen Honigsorten wird geschlossen, daß der Honig Vitamine (A-, B- u. C-Stoff) in nachweisbarer u. praktisch wirksamer Menge nicht enthält. (Biochem. Ztschr. 139. 47—54. Berlin, Landw. Hochsch.) ARON.

Arthur Scheunert und **Martin Schieblich**, *Zur Kenntnis der Vitamine*. II. Mitteilung. *Über die Bildung von Vitamin B durch obligate Darmbakterien*. (I. vgl. vorst. Ref.) Auf vitaminfreien Nährsgg. gezüchteter *Bac. vulgatus* ist imstande, bei Tauben wirksames Vitamin B zu bilden. Der Vitamingehalt ist viel geringer als der von Hefe. Erst 3 g *Vulgatuszufuhr* pro Tag lieferten genug Vitamin für eine Taube. Das Vitamin ist in der Körpersubstanz der Bakterien, nicht aber in seinen Stoffwechselfrodd. enthalten. (Biochem. Ztschr. 139. 57—65. Berlin, Landw. Hochsch.) ARON.

Samuel R. Damon, *Einige Beobachtungen bezüglich der wachstumfördernden Stoffe bakterieller Herkunft*. Zunächst wurde bestätigt, daß das zu den Nährböden verwandte Handelspepton u. der Fleischextrakt kein das Wachstum vitaminfrei ernährter Ratten förderndes Vitamin B enthielten. Zusatz von 5% getrockneter Kulturen des Sporen bildenden aeroben *Bacillus adhaerens* u. des Friedländerschen *Bacillus mucosus capsulatus* zu einer vitaminfreien Grundnahrung war wirkungslos auf das Wachstum der Ratten. Zusatz gleicher Mengen Kulturen des Pfeifferschen *Bacillus* oder des Thimotee-Gras-Bacillus, *Bacillus timothy* (= *Bacterium phlei*)

wirkten dagegen deutlich fördernd auf das Wachstum der Ratten. 10% des *Bacillus timothy* genügten für dauernde, steile Gewichtszunahme. (Journ. Biol. Chem. 56. 895—902. JOHNS HOPKINS Univ., Baltimore.) ARON.

W. B. Hess und K. Rohr, *Über den Einfluß thermischer Vorbehandlung von Trockenhefe auf ihre Reduktionsleistung und ihre Vitaminwertigkeit, mit einem Beitrag zur Kenntnis der Vogelberiberi*. Trockenhefe, welche auf verschiedene Temp. erhitzt war, zeigte an reisgefütterten Tauben einen von der Temp. abhängigen Gehalt an Vitamin-B. Dagegen erwies sich die durch die Dinitrobenzolrk. gemessene Atmungsgröße der Hefe von der Temp. abhängig. Diese Divergenz spricht jedoch nur scheinbar gegen den in der früheren Mttlg. festgestellten Zusammenhang zwischen Vitamingehalt u. Atmungsgröße, indem durch das Erhitzen der Hefe der Wirkungsmechanismus in der Hefe offenbar derart gestört wird, daß sich der katalyt. Einfluß des Vitamins nicht mehr geltend machen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 268—82. Zürich, Univ.) GUGGENHEIM.

Kenji Sudo und Tsun Komatsu, *Über den Adrenalinegehalt der Nebennieren von Hühnern bei der Reiserkrankung*. Mittels des von SUDO u. INOUE (Trans. of the Japan. pathol. soc. 11. 26; C. 1923. IV. 568) modifizierten colorimetr. Verf. wurde der Adrenalinegehalt in den Nebennieren gesunder u. ernährungsranker Hühner bestimmt u. für je 1 kg Körpergewicht, wie folgt, errechnet: Gesund 0,0007, Hunger 0,001, Reiserkrankung Lähmungstypus 0,0012, Hungertypus 0,00096 g. (Trans. of the Japan. pathol. soc. 11. 27—28. 1921. Kanazawa, Med. Hochsch.; Ber. ges. Physiol. 19. 80. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

M. Helen Keith und H. H. Mitchell, *Die Wirkung von Arbeit auf die Vitaminbedürfnisse*. Bei Ratten wurde kein deutlicher Einfluß von Muskelarbeit auf den Bedarf an Vitamin B festgestellt. Dagegen traten die Erscheinungen des Mangels an Vitamin A bei den Tieren, die Arbeit leisten mußten, viel rascher auf, als bei den Kontrollruhetieren. Muskelarbeit erhöht also den Bedarf an Vitamin A, vielleicht, weil dieses am Stoffwechsel der willkürlichen Muskeln teilnimmt. (Amer. Journ. Physiol. 65. 128—38. Urbana, Illinois.) ARON.

Ludwig Gózony und Eugen Kramár, *Über den Nachweis vitaminartiger Substanzen in Seris*. Ein alkoh. Extrakt aus Serum, in physiol. NaCl-Lsg. suspendiert, hat die Fähigkeit, die Reduktionswrkg. von Leberzellen (an Methylenblaulsgg. geprüft) zu fördern u. die Hefegärung zu steigern. Der wirksame Stoff ist thermostabil u. hat Vitamincharakter. Er ist im Fötusserum viel reichlicher enthalten als in dem Erwachsener. Der Unterschied im Vitamingehalt zwischen Erwachsenenblut u. Fötus- bzw. Neugeborenenblut besteht im 3. Lebensmonat bereits nicht mehr. Der Reduktionsvers. mit lebenden Leberzellen hat sich als geeignet zum Nachweis von Vitaminwrkg. erwiesen. (Klin. Wchschr. 2. 1506—7. Budapest, Univ.) ARON.

J. A. Collazo und S. N. Gohse, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel bei Avitaminose*. V. Mitteilung. *Über den Einfluß von Produkten innersekretorischer Drüsen und einiger Arzneimittel auf die Reduktionswerte am Blut und Harn*. (IV. vgl. COLLAZO, Biochem. Ztschr. 136. 278; C. 1923. III. 462.) Normal ernährte, hungernde u. vitaminarm ernährte Hunde reagieren auf *Adrenalin*, *Hypophysin*, *Thyreoidin*, *Pankreatin*, *Phlorrhizin*, *Coffein* u. *Diuretin* in prinzipiell gleicher Weise, doch ist der Ablauf der Rk. bei der Avitaminose u. z. T. auch im Hungerzustand etwas verändert. Die Avitaminose führt schließlich zu einer herabgesetzten Empfindlichkeit gegen *Adrenalin* u. zu einer gewissen Überempfindlichkeit gegen *Hypophysin*, während das Hungertier auf *Hypophysin* träge reagiert. (Biochem. Ztschr. 139. 285—90. Berlin, Charité.) ARON.

K. Asada, *Über die Wirkung einseitiger Ernährung bei Avitaminose und das Verhalten der Körpertemperatur bei dieser Krankheit*. Bei vitaminfreier u. bei

vitaminhaltiger Kost, die ein gewisses, für die Lebenserhaltung erforderliches Eiweißminimum liefert, wurde Ratten die übrige Calorienmenge einseitig entweder in Form von Fett (Speck) oder von Eiweiß oder Zucker oder Stärke oder gemischter Kost gegeben. Die Eiweißtiere starben bei vitaminhaltiger Kost am frühesten, später die Stärketiere, die Zucker- u. Fetttiere lebten wie die mit gemischter Kost ernährten über 10 Wochen. Auch bei den vitaminfrei ernährten Tieren starben die Eiweißtiere am frühesten u. zeigten den rapidesten Gewichtssturz. Es folgten die Fetttiere, dann die Zucker- u. Stärketiere, während die mit gemischter Kost ernährten eine allmähliche Gewichtsabnahme erkennen ließen. Der Vitaminmangel wirkt also in dem Sinne, daß er die Assimilationsfähigkeit des Körpers oder der Zellen für alle Nahrungskomponenten einschränkt. Dadurch erfährt die Vertretbarkeit der einzelnen Komponenten untereinander für die Deckung des Calorienbedarfes eine Störung. (Biochem. Ztschr. 139. 234—52. Berlin, Charité.) ARON.

Arthur M. Yudkin und Robert A. Lambert, *Pathogenese der Augenveränderungen, die durch Mangel an Vitamin A entstehen*. Die Veränderungen beginnen mit einem lokalen Entzündungsprozeß an der Bindehaut, den Lidern u. der Nickhaut. Die Hornhautveränderungen sind sekundärer Natur. Die Schnelligkeit der Entw. u. der Grad der Ausdehnung des Prozesses hängt im wesentlichen von der Art der später einsetzenden bakteriellen Infektion ab. Diese kann möglicherweise auf eine, infolge der unzureichenden Kost, gestörte Antikörperbildung zurückgeführt werden. (Journ. Exp. Med. 38. 17—24. New Haven, Yale-Univ.) ARON.

Robert A. Lambert und Arthur M. Yudkin, *Veränderungen in den paracularen Drüsen bei den Augenveränderungen, die durch einen Mangel an Vitamin A entstehen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei den durch Mangel von Vitamin A bedingten Augenerkrankungen erleiden die Tränendrüsen, die Meibomschen u. die Harderschen Drüsen schwere Veränderungen; auf diese sind vielleicht die bakteriellen Infektionen der Bindehäute und damit die Augenentzündungen überhaupt zurückzuführen. (Journ. Exp. Med. 38. 25—32. New Haven, Yale-Univ.) ARON.

Andrew Hunter, *Über den Verlauf der tryptischen Eiweißverdauung bei Anwendung der Butylalkohol-Extraktionsmethode. Vorläufige Mitteilung*. Das Butylalkoholextrakt zeigte steigende Mengen von Monoaminomonocarbonsäuren. Erhebliche Mengen von N im Verdauungsprod. befinden sich in Verbb., die in Butylalkohol u. auch in A. l. sind. Die butyllösliche Fraktion nimmt nur anfangs im Fortgang der Verdauung zu; später sinkt sie ab. Die in A. l. Fraktion enthält nicht nur freie Aminosäuren, wengleich stets geringe Mengen *Tryptophan* u. *Tyrosin* gegenwärtig sind. Größtenteils handelt es sich wohl um Polypeptide, in denen das Prolinradikal eine Hauptrolle spielt. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada [III] 18. V. 71—74. 1922. Toronto.) LEWIN.

B. Argaud, *Ein Verfahren zur unmittelbaren Färbung des elastischen Gewebes mit Orcein*. Mit dem Verf. sind in wenigen Sek. alle elast. Elemente bis zu den feinsten Fibrillen erkennbar. Man benutzt eine gesätt. Lsg. von Orcein in 50 ccm 95%ig. oder absol. A., der man 2,5 ccm HCl zusetzt. Mit absol. A. waschen, Xylol, Balsam. Kerne u. Muskelgewebe werden blaßrosa, die elast. Fasern stark rotbraun. (C. r. soc. de biologie 89. 373.) WOLFF.

Pierre Thomas, *Zur Oxydase- und Peroxydasewirkung der Kupfersalze*. (Vgl. THOMAS u. CHARPENTIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1082; C. 1922. II. 1043; VALDIGUIÉ, C. r. soc. de biologie 88. 1091; C. 1923. III. 426.) Wie Cu-Salze üben auch solche anderer Metalle, namentlich Co, in Ggw. von H₂O, eine oxydierende Wrkg. auf das Phenolphthalein des KASTLE-MEYERSchen Reagens aus. Essigsäure u. Säuren mit höherem Mol.-Gew. verlangsamten die Oxydation in steigendem Maße. Oxalsäure u. ihre Homologen sind ohne Wrkg.. Deutlich ist diese

dagegen bei Säuren mit Alkoholgruppe; *Glykol-, Milch-, β -Oxybutter-, Glycerin-, Wein- u. Citronensäure* hemmen als Na-Salze in äquimolekularen Lsgg. stark, am meisten Glycerinsäure, am wenigsten β -Oxybuttersäure. Dagegen ist Glycerophosphorsäure, trotzdem sie die Gruppierung $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} -$ wie Glycerinsäure enthält, wirkungslos. Reines, krystallinisches *Cu-Tartrat* oxydiert unmittelbar u. intensiv das Phenolphthalein. Neutrales *K-Tartrat* hemmt im Verhältnis der zugesetzten Menge; die Farbe ist hier nicht lebhaftrosa, sondern violett. (C. r. soc. de biologie 89. 343—45. Bukarest, Univ.) WOLFF.

Raymond L. Stehle und Wesley Bourne, *Die schmerzstillenden Eigenschaften reinen Äthers*. Die mitunter vertretene Ansicht, die schmerzstillenden Eigenschaften des Ä. seien von Verunreinigungen, die sich im Ä. des Handels vorfinden, verursacht, ist unbegründet. Denn sorgfältig von den Stoffen, denen man diese Wrkg. zuschreibt, fast völlig gereinigter Ä. zeigt im höchsten Grade die schmerzstillende Wrkg., die man ihm gewöhnlich zuschreibt. (Amer. Journ. Pharm. 94. 608—10. 1922. Montreal.) RÜHLE.

Ch. Achard und A. Leblanc, *Die Konzentrierung von Lösungen im Darm. Die Absorptionsschwellen*. Nach Beobachtungen am freigelegten Darm narkotisierter Hunde sinkt in hypertonen Lsgg. mit dem Grad der Resorption die Konz., bei hypotonen aber treten Unterschiede auf: nicht konz. werden A. u. Harnstoff; konzentrierter werden *NaCl, Na₂SO₄, Glucose, Glykokoll, Alanin*. A. u. Harnstoff haben also, wie bei der Niere, auch im Darm keine Schwelle für die Resorption, die anderen genannten Substanzen sind von einer Resorptionsschwelle abhängig. Die Konz. tritt durch schnellere Aufnahme des W. aus der Lsg. ein; es gibt für die gel. Verbb. dabei zwei Schwellen, eine tiefere, bei der die Resorption beginnt, u. eine obligator. Im übrigen schwankt sie je nach Substanz, Tierart u. Zustand des Darmes. Genau sind die Werte daher nicht anzugeben; die Schwelle der obligator. Resorption ist etwa für NaCl 7,6:1000, Na₂SO₄ 16:1000, Glucose 40:100, Glykokoll 14:100, Alanin 33:100. (C. r. soc. de biologie 89. 302—4.) WOLFF.

A. K. Noyons und R. Cousy, *Das Überleben des Froschherzens bei Durchströmung mit Traubenzucker*. Man kann in der Ringerlsg. das Na durch isosmot. Traubenzuckermengen ersetzen, wenn man zugleich den K-Gehalt etwas steigert. Ebenso kann das K weggelassen werden, wenn man zugleich das Ca herausnimmt; man muß dann nur ein wenig NaHCO₃ zufügen (0,4 mg). K ist unbedingt notwendig für Aufrechterhaltung des Automatismus, Ca für die der Kontraktilität, Na für die Permeabilität der Muskelfasern; fehlen sie, z. B. in reiner Traubenzuckerlsg., so entnimmt das Herz die nötigen Mengen K u. Ca dem Herzmuskel selbst. In reiner Glucoselsg. kann das Froschherz mehrere Stdn. überleben. (Vgl. auch COUSY u. NOYON, Arch. internat. de physiol. 20. 1; C. 1923. III. 1048.) (C. r. soc. de biologie 88. 620—21.) WOLFF.

Jan Belehradek und A. K. M. Noyons, *Das Elektrokardiogramm des mit Traubenzucker durchströmten Herzens*. In der angegebenen Weise mit Lsgg. von 43,75 g Glucose u. 0,4 g NaHCO₃ im Liter (vgl. vorst. Ref.) durchströmte Froschherzen zeigen 10—20mal größere Ausschläge als mit Ringerlsg. durchströmte Herzen. Vf. glauben, daß diese Wrkgg. darauf zurückzuführen sind, daß bei der Füllung des Herzens mit der isolierenden Glucoselsg. auch die elektr. Erscheinungen im Innern des Herzens mit aufgezeichnet werden. (C. r. soc. de biologie 88. 621—23. Löwen, Univ.) WOLFF.

David I. Macht, *Eine pharmakologische und klinische Untersuchung von Mandelsäurebenzylester*. Der Ester (vgl. BASE, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 7; C. 1923. III. 41) ist wenig giftig, dabei pharmakolog. gut wirksam. Seine wichtigste Wrkg. erstreckt sich auf den glatten Muskel, wo er deutliche Erschlaffung herbeiführt,

besonders wenn die Präparate in Anspannung oder ausgesprochene Kontraktion versetzt waren. Die antispasmod. Wrkg. ist stärker als bei anderen Benzylestern. Der Blutdruck wird stärker als durch Mandelsäure herabgesetzt. Da das Präparat auch frei von unangenehmem Geschmack ist, verspricht es erhebliche therapeut. Bedeutung zu gewinnen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21, 443—55. JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Henri Fredericq und Albert Radelet, *Die Urate vermehren die Erregbarkeit der herzhemmenden Nerven und vermindern die der beschleunigenden.* (Vgl. FREDERICQ u. MÉLON, C. r. soc. de biologie 86. 963; C. 1923. I. 863. FREDERICQ, TERROINE, BRAYE u. MOREAU, Arch. internat. de physiol. 19. 352; C. 1923. I. 552. FREDERICQ, C. r. soc. de biologie 87. 375; C. 1923. I. 1196.) Am Hund wird durch intravenöse Injektion von neutralem K-Urat die elektr. Reizschwelle des Vagus deutlich herabgesetzt, der Vagus also überempfindlich. Dagegen hindert Li-Urat eine Beschleunigung durch Reizung des Sympathicus (an der Ansa Vieussenii.) (C. r. soc. de biologie 88. 623—25. Lüttich, Inst. FREDERICQ.) WOLFF.

Henri Fredericq, *Das Fehlen einer Wirkung der Aminosäuren auf die Glykolyse defibrinierten Blutes in vitro.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Ggw. von Aminosäuren (Glykokoll, *d*-Alanin) in defibriniertem Hunde- oder Kaninchenblut scheint nach den Verss. des Vf. keinen Einfluß auf die Glykolyse in vitro zu haben. Die Aminosäuren erhöhen also nicht den Zuckerabbau u. die B. von Milchsäure. Die spezif. dynam. Wrkg. von Proteinsubstanzen auf den Stoffwechsel ist demnach so nicht zu erklären. (C. r. soc. de biologie 88. 625—26. Lüttich.) WOLFF.

A. Clerc, C. Pezzi und G. Perrochaud, *Vergleich der Wirkungen der wichtigsten Chinaalkaloide (Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin) auf das Hundehertz.* (Vgl. CLERC u. DESCHAMPS, C. r. soc. de biologie 87. 662; C. 1923. I. 863. CLERC u. PEZZI, C. r. soc. de biologie 87. 1075; C. 1923. I. 1049.) Die Basen werden 1:10 in W. mit so viel H_2SO_4 versetzt, bis klare Lsg. entsteht. Diese Säuremenge ist ohne Einfluß. Alle genannten Verbb. wirken auf das Herz gleichartig. 0,005 g/kg rufen Tachykardie infolge direkter Reizung der Acceleransnerven hervor, 0,01 g/kg lähmt den Vagus zentral, so daß die Tachykardie noch verstärkt wird. Von Cinchonin u. Cinchonidin sind hierzu 0,02 g/kg erforderlich. Im übrigen wirken sie alle negativ chronotrop, dromotrop, bathmotrop u. inotrop. In starken, noch mehr bei tox. Dosen ist die Erregbarkeit des peripher. Vagus sehr vermindert bis aufgehoben. Alle verhindern das experimentelle Kammerflimmern bzw. unterdrücken es. Die tox. Dosen betragen bei allen genannten Verbb. 0,06—0,07 g/kg. Während Chinin zum Herztod in Diastole ohne Flimmern führt, verursachen bisweilen Chinidin u. viel häufiger Cinchonidin u. Cinchonin den Tod des Hundes durch Kammerflimmern. (C. r. soc. de biologie 89. 300—2.) WOLFF.

George W. Crile, Amy F. Rowland und S. W. Wallace, *Biophysikalische Studien über die Wirkungen verschiedener Arzneistoffe auf die Temperatur des Gehirns und der Leber. I. Strychnin, II. Morphin, III. Bromide, IV. Curare V. Atropin, VI. Kaffein, VII. Alkohol.* Die Verss. gehen von der Annahme aus., daß die Erhöhung der Gehirntemp. durch Adrenalin (vgl. CRILE, HOSMER u. ROWLAND, Amer. Journ. Physiol. 62. 341; C. 1923. I. 1097) ein Maß abgibt, um die Wrkg. eines Mittels auf die Oxydationskraft des Gehirns zu bestimmen. Die Wrkg. des Adrenalins auf die Blutversorgung des Gehirns scheint die Änderung der Temp. nicht wesentlich zu beeinflussen. Von den Beobachtungen mit den in der Überschrift genannten Stoffen werden als besonders bedeutsam die folgenden hervorgehoben: 1. Bei Injektion von Adrenalin in Ggw. von Morphin ist die Änderung der Temp. vermindert im direkten Verhältnis zur Tiefe der Narkose. — 2. Die Injektion in Ggw. von Strychnin bedingt nicht nur charakterist. Erhöhung

der Gehirntemp., sondern auch deutliche Temperaturenniedrigung in der Leber. — 3. A. für sich bedingt Fallen der Temp.; Injektion von Adrenalin erzeugt bei den betr. Tieren charakterist. Steigerung, der aber ein tieferer Fall als bei n. Tieren folgt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 429—42.) SPIEGEL.

L. und M. Lapicque, *Die Wirkung des Strophanthins auf das Herz und seine Muskelwirkung im allgemeinen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 421; C. 1923. I. 1197.) Nach Verss. am Froschmuskel, Froschherz u. Schneckenmuskel ist Strophanthin ein Muskelgift, das allgemein eine Verstärkung der Chronaxie u. eine Erhebung der Rheobase bis zur Unerregbarkeit hervorruft. Seine Wrkg. auf einen Muskel ist eine Funktion der Chronaxie dieses Muskels, entsprechend *Atropin* u. entgegengesetzt dem *Curare*, desto stärker, je größer die Chronaxie ist. Am Herzen wird das atrioventrikuläre Bündel eher beeinflußt als die Höhlen. (C. r. soc. de biologie 89. 315—17.) WOLFF.

Marcelle Lapicque, *Vergleich der Digitalinwirkung auf das atrioventrikuläre Bündel, den Ventrikel und die langsamen Muskeln.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Frosch u. Kröte vermehren Konz. von Digitalin, die die Chronaxie des Skelettmuskels noch unbeeinflußt lassen, schon die der Herzkammer des gleichen Tieres. Wie *Atropin* wirkt Digitalin desto stärker, je größer die Chronaxie des betreffenden Muskels ist. Daraus erklärt sich seine intensivere Wrkg. auf das atrioventrikuläre Bündel als auf die Herzkammer des Frosches. (C. r. soc. de biologie 89. 347—19. Sorbonne.) WF.

Ch. Duprez, *Über den Mechanismus der antianaphylaktischen Wirkung der Lipide.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 285; C. 1922. III. 531.) Die antianaphylakt. Wrkg. der Lipide beruht nicht auf Adsorptionsphänomenen. (C. r. soc. de biologie 89. 420—21. Brüssel, Univ.) WOLFF.

A. T. Cameron und J. Carmichael, *Beschleunigung des Wachstums und Rückgang der Organhypertrophie bei jungen Ratten nach Unterbrechung der Schilddrüsenfütterung.* Über die Erzeugung von Tetanie bei Ratten durch Schilddrüsenfütterung. (Vgl. CAMERON u. MOORE, Trans. Proc. Roy. Canada [III] 15. V. 29; C. 1923. I. 701.) Die durch Schilddrüsenfütterung bedingte Hemmung des Wachstums wird nach Fortfall der Schilddrüsenfütterung über die Norm hinaus gesteigert, wobei gleichzeitig die Organhypertrophie zurückgeht. Tetanie kann schon 4—5 Stdn. nach Einverleibung von Schilddrüsensubstanz auftreten. (Trans. Proc. Roy. Canada [III] 16. V. 57—70. 1922. Manitoba.) LEWIN.

U. G. Bijlsma, *Eine vergleichende Untersuchung einiger Hypophysispräparate.* (Vorläufige Mitteilung.) Die biolog. Auswertung mittels der Uterusmethode ergab, daß das *Infundin* (Borroughs Wellcome & Co.) die anderen Präparate an Wirksamkeit übertrifft. Bei dekapitierten Katzen war die Wrkg. aller untersuchten Präparate eine Resultante aus Blutdrucksteigerung u. Senkung. Da dieser antagonist. Einfluß bei allen Präparaten verschieden ausfällt, ist eine Auswertung mittels dieser Methode nicht möglich. (Mededeel. Rijks Institut Pharmaco-Therapeut. Onderzoek. Nr. 5. 19—31. Sep.) LEWIN.

Maurice H. Rees und Richard W. Whitehead, *Einfluß der Verdauungsfermente auf die Wirkung von Hypophysenextrakt.* (Vgl. REES, Amer. Journ. Physiol. 63. 146; C. 1923. I. 1096.) Die Magen- u. die Darmfermente zerstören die auf den Uterustonius steigernd wirkende Komponente von Hypophysenextrakten nicht; andere Komponenten können aber angegriffen werden. Die Verdauungsfermente wirken auf den isolierten Meerschweinchenuterus tonussteigernd, aber nur schwach. Intravenöse Injektion von Verdauungsfermenten allein wirkt bei Hunden nicht auf den Uterustonius, ruft aber eine Blutdrucksenkung hervor. Bei Injektion in den Darm (Duodenum) wird *Pituitrin* ganz rasch resorbiert u. wirkt prompt; in den Magen gebracht, wirkt Pituitrin nur, wenn der Magenpfortner offen bleibt, aber

nicht, wenn er abgebunden wird. (Amer. Journ. Physiol. 65. 90—100. Univ. Colorado.)

ARON.

Carl F. Cori, G. T. Cori und G. W. Pucher, *Der freie Zuckergehalt der Leber und seine Beziehung zur Glykogensynthese und Glykogenolyse*. Verss. an Kaninchen u. Meerschweinchen mit Hilfe einer besonderen operativen Methode führten zu folgenden Ergebnissen: Während Zufuhr von Glucose findet Glykogensynthese statt, sobald der Zuckerspiegel den des Hungertieres überschritten hat, bei Zufuhr von *Iletin* (LILLY) auch bei geringerem Zuckergehalt in Blut u. Leber. Dagegen regt *Adrenalin* sofort die Glykogenolyse an, wobei der freie Zucker in der Leber ein Maximum in 30—60 Min. erreicht u. nur langsam in den Blutstrom übergeht; hier ist er am höchsten, wenn er in der Leber schon wieder abzunehmen begann. Stets war der Gehalt an freiem Zucker in der Leber höher als im Blute. — Bei *Best. des Blutzuckers* ist die Verwendung der von FOLIN u. WU vorgeschriebenen Röhren nicht nötig, wenn man zur Verhinderung der Oxydation die Lsg. während des Erhitzens mit ca. 2 ccm Toluol oder Xylol überschichtet. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 377—89.)

SPIEGEL.

C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbransen, *Die antiseptische Wirkung der Styrylpyridine und Styrylchinoline*. Die Verbb. wurden durch 3—4-std. Kochen, in Ggw. von wenig Piperidin, von je 1 Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd u. dem Chinaldinmethyljodid in A. dargestellt; der Farbstoff wurde aus A. umkrystallisiert, ohne daß die antisept. Wrkg. dadurch zunahm. Die Prodd. lassen sich leichter u. schneller darstellen als die Cyanine. Bereitet wurden: 2-p-Dimethylaminostyrylpyridinmethyljodid, 2-p-Dimethylaminostyrylchinolinmethyljodid u. -äthyljodid, 2-p-Dimethylaminostyryl-6-aminochinolinmethyljodid (Base u. Hydrochlorid), 2-p-Dimethylaminostyryl-6-methylchinolinmethyljodid u. -methochlorid, 2-p-Dimethylaminostyryl-6-methylchinolinallobromid, 2-p-Dimethylaminostyryl-6-methoxychinolinmethyljodid u. die entsprechende Äthoxyverb., 2-p-Dimethylaminostyryl-7-aminochinolinmethyljodidhydrochlorid. Bei fast allen Verbb. wurde antisept. Wrkg. gegen *Staphylococcus aureus*, *Bacterium coli* usw. festgestellt. (Brit. Medical Journal 1923. II. 326. Leeds u. Glasgow, Univv.)

DIETZE.

Daniel M. Molloy, *Mitteilungen über die Pharmakologie und Therapie des Chenopodiumöles und Untersuchungen über den anthelmintischen Wert seiner Komponenten*. Im Gegensatz zu HALL u. HAMILTON (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 11. 231; C. 1919. III. 1022) fand Vf. den niedrig sd. Anteil (Terpenfraktion) des Chenopodiumöles zur Abtreibung von Würmern fast wirkungslos, dagegen den höher sd., das *Ascaridol* (vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. April 1908; C. 1908. I. 1838. NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1204; C. 1920. IV. 575), etwa in dem Verhältnis wirksamer als das Öl, wie dessen Gehalte an ihm entspricht. In demselben Verhältnis stehen auch die Nebenwrkkg. Verwendung des *Ascaridols* dürfte somit die Ungleichmäßigkeiten in der Wrkg. des Chenopodiumöles vermeiden lassen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 21. 391—400. Managua [Nicaragua].) SP.

E. I. van Itallie und M. J. Roessingh, *Über die Verwendung von Viscum album, Guipsine, als Hypotensivum, nebst einigen Bemerkungen über die Anwendung von Blutdruck herabsetzenden Mitteln im allgemeinen*. Die hypotensive Wrkg. des Guipsine-Lepince steht nach Vf. fest. (Mededeel. Rijks Inst. Pharmacotherapeut. Onderzoek. Nr. 5. 4—19. Leiden. Sep.)

LEWIN.

E. Bardier und A. Stillmunkès, *Skorpiongift und Herzstillstand durch Adrenalin während der Chloroformnarkose*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 321; C. 1923. I. 1198.) Das Gift alger. Skorpione erinnert in seiner Wrkg. sehr an die des Adrenalins. Es vermag aber nicht, wie Adrenalin an Hunden, während der Chlf.-Narkose intravenös injiziert, tödlichen Herzstillstand hervorzurufen. Es schwächt

sogar die Adrenalinwrkg. auf chloroformierte Hunde ab; denn wenn zuerst Skorpiongift, dann Adrenalin gespritzt wird, so verhalten sich die Tiere refraktär. Es wirkt stärker auf den Vagus u. antagonist. gegen Adrenalin bzgl. des Herztodes. (C. r. soc. de biologie 88. 559—61. Toulouse, Med. Fak.) WOLFF.

E. Bardier und A. Stillmunkès, *Digitalin und Herzstillstand durch Adrenalin während der Chloroformnarkose*. (Vgl. vorst. Ref.) Digitalin ruft nicht wie Adrenalin am Hunde während der Chlf.-Narkose Kammerflimmern u. Herztod hervor. Nach Digitalin ist der Vagus im Stadium der Pulsbeschleunigung nicht mehr durch Reize erregbar. Dagegen tritt die tödliche Herzlähmung ein, wenn nach der Digitalin-injektion noch Adrenalin gespritzt wird. Dasselbe Bild erhält man bei Injektion von Adrenalin im Stadium der durch Digitalin hervorgerufenen Beschleunigung. Der Herztod nach Chlf.-Adrenalin scheint peripher anzugreifen. Digitalin ist also nicht wie das Skorpiongift ein Antagonist des Adrenalins. (C. r. soc. de biologie 88. 593—94. Toulouse.) WOLFF.

Meyer Bodansky und Moise D. Levy, *Untersuchungen über die Entgiftung von Cyaniden*. I. *Einige die Entgiftung von Cyaniden bei Gesunden und Kranken beeinflussende Faktoren*. KCN wird fast ebenso schnell wie KCNS als Rhodanid im Speichel ausgeschieden. Auch bei Kranken ist im allgemeinen diese Entgiftung ungestört, sobald nur genügend Mercaptoverb. zur Verfügung stehen. (Arch. of internal med. 31. 373—89. Galveston, Univ. of Texas; Ber. ges. Physiol. 19. 469 bis 470. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Brücken, *Über chronische Benzolvergiftung*. Arbeiten mit Benzol-Kautschuklsgg. bei höherer Zimmertemp. u. schlechter Lüftung erzeugte schwere sekundäre Anämie u. Leukopenie, nachdem anfangs nur zentral-nervöse Störungen (Kopfschmerz, Schläfrigkeit) vorlagen. Haut- u. Schleimhautblutungen sind zu beachten. Die Gerinnungszeit nimmt stark zu, die Blutplättchenzahl ab. (Dtsch. med. Wehschr. 49. 1120—21. Köln-Nippes.) MÜLLE.

H. Jansch, *Über die Verteilung des Morphins in einem akuten Vergiftungsfall*. In einem akuten Vergiftungsfall mit großen Mengen Morphin fanden sich von der Gesamtmenge im Mageninhalt 2,51, im Magen 0,38, in Lunge u. Blut 0,027, im oberen Dünndarm 0,01, in ca. 50 ccm Harn 0,006 g, in Leber, Milz, Muskeln, Nieren, unterem Dün- u. Dickdarm nur sehr geringe Mengen, in Knochen u. Gehirn nichts. (Beitr. z. gerichtl. Med. 5. 48—50. 1922; Ber. ges. Physiol. 19. 550. Ref. FRAENCKEL.) SPIEGEL.

A. Jansch, *Zur Kenntnis gerichtlich-chemischer Untersuchungen*. Zusammenstellung von in 10 Jahren durchgeführten chem. Unterss. in 350 Vergiftungsfällen mit Hinweisen auf die gewichtsmäßige Verteilung einzelner Gifte in den Eingeweiden. Der Nachweis von *Morphin* (vgl. vorst. Ref.) u. *Veronal* erfolgt am besten im Harn. (Beitr. z. gerichtl. Med. 4. 55—88. 1922. Wien, Univ.-Lab. f. med. Chemie; Ber. ges. Physiol. 19. 552. Ref. IPSEN.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Kalidüngungsversuche in der Provinz Sachsen zu Gerste 1921. Auf leichtem Boden der Mansfelder Gebirgsgegend wurden durch steigende K-Gaben beträchtliche Mehrerträge erzielt. KCl zeigte sich dem K_2SO_4 u. vor allen Dingen dem Kainit sehr überlegen. (Ernährung d. Pflanze 19. 109—10.) BERJU.