

- 122 SS. mit 26 Figuren. Mark 15. — Liefg. 3 (Abteil. V: Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus. Teil 6): **Köppe, L.**, Die biophysikalischen Untersuchungsmethoden der normalen und pathologischen Histologie des lebenden Auges. 158 SS. mit 32 meist farbigen Figuren. Mark 20. — Liefg. 4 (Abteil. VI: Methoden zur experimentellen Psychologie. A): **Wirth, W.**, Spezielle psychophysische Maßmethoden. 349 SS. mit 32 Figuren. Mark 36. — Liefg. 5 (Abteil. XIII: Methoden zur Immunitätsforschung. Teil 2): **Schürmann, W.**, Methoden der Immunisierung; Antisera; Technik der Gewinnung, Auswertung und Anwendung. 175 SS. mit 12 Figuren. Mark 20. — Liefg. 6 (Abteil. I. Teil 1. Heft 1): **Krämer und Schrader**, Darstellung der wichtigsten anorganischen u. organischen Reagenzien. 148 SS. mit 45 Figuren. Mark 17. — Liefg. 7 (Abteil. III. B. Heft 1): **Bachmann, W.**, Methoden zur Erforschung der feineren Struktur von Gelen und Gallerten; **Liesegang, E.**, Spezielle Methoden der Diffusion in Gallerten. 130 SS. mit 27 Figuren. Mark 15. — Liefg. 8 (Abteil. VI. A. Heft 2): **Kirschmann, A.**, Grundzüge der physiologischen Maßmethoden. SS. 351—475 mit 6 Figuren. Mark 14. — Liefg. 9 (Abteil. I. Teil 4. Heft 1): **Spinner, H.**, Kohlenwasserstoffe; allgemeine Methoden zu ihrem Nachweis, wichtigste Methoden ihrer Darstellung, qualitativer u. quantitativer Nachweis der einzelnen biologisch wichtigen Kohlenwasserstoffe, ihre Isolierung. 61 SS. mit 2 Figuren. Mark 7.
- Die Abteilungen können auch einzeln bezogen werden.
- Kopff, A.**, Die EINSTEINSche Relativitätstheorie. Leipzig 1920. 8. 24 SS. Mark 1,50.
- Krauss, A.**, Der praktische Schmiermittelfabrikant. 2. Auflage. Trier 1920. 8. 208 SS. Pappband. Mark 20.
- Lämmel, R.**, Wege zur Relativitätstheorie. Stuttgart 1921. 8. 77 SS. mit 25 Figuren. Mark 5,50.
- Laubenheimer, K.**, Lehrbuch der Mikrophotographie. Wien 1920. gr. 8. VIII und 220 SS. mit 6 Tafeln (1 coloriert) und 116 Abbildungen. Mark 36.
- Lewin, L.**, Die Gifte in der Weltgeschichte. Toxikologische, allgemeinverständliche Untersuchungen der historischen Quellen. Berlin 1920. gr. 8. XII und 596 SS. Mark 56.
- Lühder, E.**, Die Technologie der Spiritusindustrie. (Erweiterte Sonderausgabe aus: **MUSPRATT**, Handbuch der Technischen Chemie. Ergänzungsband IV.) Braunschweig 1920. 4. VI und 170 SS. mit 76 Abbildungen. Halbleinenband. Mark 36.
- Marzahn, R.**, Materialienkunde für die Kautschuktechniker. 2., umgearbeitete u. erweiterte Auflage. Berlin 1920. gr. 8. 526 SS. Pappband. Mark 60.
- Merck, K.**, Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe, Beschreibung der im Handel vorkommenden Natur- u. Kunsterzeugnisse unter besonderer Berücksichtigung der chemisch-technischen u. a. Fabrikate, der Drogen- und Farbwaren, der Kolonialwaren, der Landesprodukte, der Material- u. Mineralwaren. 7., neu bearbeitete Auflage, herausgegeben von **A. Beythien** u. **E. Dressler**. Leipzig 1920. gr. 8. IV und 555 SS. Halbleinenband. Mark 32.
- Miethe, A.**, Das ABC des Lildbildners. 1.—3. Auflage. Halle 1920. kl. 8. VII und 79 SS. mit 4 Tafeln und 38 Figuren. Mark 3,60.
- Nowackl, A.**, Praktische Bodenkunde. Anleitung zur Untersuchung. Einleitung und Darstellung des Grund und Bodens. 7., neubearbeitete Auflage. Berlin 1920. 8. VIII und 298 SS. mit 1 farbigen Tafel und 17 Figuren. Pappband. Mark 11.

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band I.

Nr. 18.

4. Mai.

(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. P. Häussler, *Beiträge zur Geschichte der Chemie und Pharmazie*. V. Fortsetzung früherer Mitteilungen (Schweiz. Apoth.-Ztg. 57. 696; C. 1920. II. 220) über die Geschichte des chem. Unterrichts in Deutschland. (Schweiz.-Apoth.-Ztg. 58. 233—36. 29/4. 1920.)
MANZ.

Wilhelm Ostwald, *Wilhelm Pfeffer* †. 9. März 1845 bis 31. Januar 1920. Nachruf. (Chem.-Ztg. 44. 145. 17/2. 1920.)
JUNG.

Wilhelm Fresenius, *Zur Erinnerung an Heinrich Fresenius*. Lebensbild HEINRICH FRESENIUS als Herausgeber der Zeitschrift für Analytische Chemie, Mitleiter des FRESENIUSSCHEN Laboratoriums u. Begründers der angegliederten agrikulturchemischen Versuchsstation unter Würdigung seiner Arbeiten auf analytischem Gebiete. (Ztschr. f. analyt. Ch. 59. III—IX. 30/11. 1920.)
JUNG.

J. W. Gatehouse †, *Nachruf*. Kurzer Abriß seines Lebens und seiner Tätigkeit als öffentlicher Chemiker. (Analyst 46. 2. Januar.)
RÜHLE.

W. E. Pauli, *Quantitative Vorlesungsversuche*. Vf. teilt neben Vorlesungsversuchen physikalischer Art folgenden Vers. mit: Vergleichung der spez. Wärmen zweier Metalle (Al und Pb) durch die Kondensationsmethode. Gleiche Volumina Al und Pb hängen in einem Kondensationsgefäß. Es werden die Mengen des Kondensationswassers verglichen, die sich in gleichen Zeiteinheiten ergeben. (Ztschr. f. techn. Physik 1. 237—42. 1920. Ausführl. Ref. vgl. Physikal. Berichte 2 170. Ref. SCHWERDT.)
PFLÜCKE.

Jakob Kunz, *Einige photoelektrische Vorlesungsversuche*. Es werden Vorlesungsversuche beschrieben, die mit einer argongefüllten Kaliumhydrürphotozelle nach ELSTER und GEITEL auszuführen sind, indem der Gasdruck durch Kühlung eines angeschmolzenen Kohlegefäßes variiert und mit Hilfe eines gleichfalls angeschlossenen Geißlerrohres geprüft werden kann: man mißt die Stromstärke in der Abhängigkeit von Spannung, Druck und Lichtstärke. (Physical. Review [2] 13. 310—11. 1919)
PETER PRINGSHEIM.*

W. L. Bragg, *Krystalstruktur*. Die Beziehungen zwischen Atomdurchmesser und Ordnungszahl sind graphisch dargestellt. Auch bei den vier reproduzierten Modellen KCl, CaCO₃, ZnS und Al₂O₃ sind die Verhältnisse der Atomdurchmesser wiedergegeben und die die Atome darstellenden Kugeln so groß gewählt, daß sie sich fast berühren. Dadurch leidet zwar die Erkennbarkeit der geometrischen Reihenordnung sehr, aber das Gefüge und seine Ursachen treten besser hervor als bei den alten Modellen. (Nature 105. 646—48. 1920.)
SEEMANN.*

Shanti Swarupa Bhatnagar, *Studien über Emulsionen*. I. Teil. *Eine neue Methode zur Bestimmung des Phasenumschlages*. (Seifenfabrikant 41. 161—64. 17/3. — C. 1921. I. 165.)
PFLÜCKE.

K. Arndt, *Elektrochemie*. Fortschrittsbericht vom 1. Jan. 1915 bis 31. Dez. 1919. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 16. 129—49 15/1.)
PFLÜCKE.

C. D. Child, *Strahlung durch partielle Ionisation*. Auf die alte Frage, ob das Leuchten der Gase bei der Ionisation oder der Neutralisation entsteht, antwortet BOHRs Theorie, daß das Leuchten bei der Rückkehr von Elektronen nach ihrer teilweisen Abtrennung entsteht. Vf. zeigt, daß diese Vorstellung der „partiellen

Ionisation“ mit den verschiedensten Leuchterscheinungen im Einklang ist, speziell auch bei der Bogenentladung niedrigerer Spannung und beim Leuchten der Kanalstrahlen. (Physical. Review [2] 15. 30—37. 1920.)

LADENBURG.*

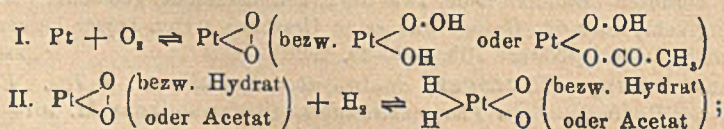
Erich Schmid, *Über Brownsche Bewegung in Gasen*. I. Die Größenbest. submkr. Teilchen auf Grund des Widerstandsgesetzes und auf Grund der Theorie der BROWNSchen Bewegung gibt bei Körpern kleiner D. einerseits und bei Au und Ag andererseits Abweichungen im entgegengesetzten Sinne. Es wurden deshalb Unterss. an Se (mittlere D.) unternommen. Die mittleren Verschiebungsquadrate horizontal und vertikal ergaben sich im Gase als gleich. Auch der Vergleich der nach KNUDSEN-WEBER und der aus der BROWNSchen Bewegung ermittelten Beweglichkeit ergibt im allgemeinen Übereinstimmung. Die LOSCHMIDTSche Zahl ergibt sich aus 9000 Einzelbeobachtungen zu $5,94 \cdot 10^{23}$. (Wien. Anz 1920. 204 bis 205.)

WESTPHAL.*

Chr. Mezger, *Über das Gleichgewicht der Dämpfe im luftgefüllten Raum*. Aus dem DALTONschen Gesetz müßte gefolgert werden, daß die Zus. der Atmosphäre sich mit der Höhe ändert. Das entspricht nicht der Erfahrung. Auch die Regel: „In zusammenhängenden Räumen mit ungleicher Temp. haben die Dämpfe, nachdem sie ins Gleichgewicht des Druckes gekommen sind, diejenige Spannkraft, welche dem Maximum der Spannkraft für die Temp. des kältesten Raumes entspricht“, läßt sich nicht ohne weiteres auf luftgefüllte Räume u. die Atmosphäre übertragen. Damit Gleichgewicht des Druckes bestehe, muß die Spannung von oben nach unten um den gleichen Betrag wachsen, um den sich der von dem Dampf durch sein Eigengewicht ausgeübte Druck verstärkt. Beobachtungen in der Grube zu Příbram lehren ferner, daß der Wasserdampf einen dem Überschuß der Dampfspannung über den Dampfdruck entsprechenden Teil des Luftdruckes aufnimmt. Zu einem vollkommenen Ruhezustand ist außer dem Gleichgewicht zwischen Druck und Spannung eine gleichmäßige D. erforderlich. In den vom Vf. aufgestellten Sätzen (vgl. Gesundheitsingenieur 29. 569; Journ. f. Gasbeleuchtung 52 476. 497; C 1909. II. 234) ist anstatt Spannungsunterschiede u. -gefälle Dichteunterschiede u. -gefälle zu lesen; dann bleiben sie unverändert in Geltung. (Gesundheitsingenieur 43. 575—80. 4/12. 1920. Gernbach [Murgtal].)

JUNG.

Richard Willstätter und Ernst Waldschmidt-Leitz, *Über die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffs (IV. Mitteilung über die Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Hilfe von Platin)*. Im Anschluß an WILLSTÄTTER und JAQUET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 767; C 1918. II. 364) wird gezeigt, daß — wie viele Oxydationskatalysen des Pt — auch die katalytische Hydrierung durch Platin und Palladium als Mohr und als Kolloid nur bewirkt wird, wenn diese O enthalten. Wahrscheinlich beruht die H-Übertragung durch Pt auf einem Spiel zwischen 2 Valenzstufen des Pt unter B. eines Superoxyhydrürs:



neben der H-Übertragung durch die Pt-O-Verb. geht ihre Desoxygenierung einher, wodurch der Katalysator verbraucht wird.

Zur Darst. von Platinmohr mischt man 80 ccm einer etwas HCl-haltigen Lsg. von H_2PtCl_6 aus 20 g Pt mit 150 ccm 33% ig. Formaldehyd und nach Abkühlung auf -10° unter Rühren mit 420 g 50% ig. KOH, wobei man die Temp. nicht über $4-6^\circ$ steigen läßt, erwärmt unter Rühren $\frac{1}{2}$ Sde. auf $55-60^\circ$, dekantiert bis zum Verschwinden der alkal. und der Cl-Rk., saugt ab, so daß das Pt auf der Nutsche

immer von W. bedeckt ist, preßt rasch zwischen Papier ab u. trocknet im Vakuum. Entgasung wird im Hochvakuum nach 1—2 Tagen erreicht; das so erhaltene Präparat absorbiert sehr leicht wieder O und verwandelt sich in aktiven O enthaltenden Platinmohr, der beliebig haltbar ist. Um in der Schüttelbirne inaktiv gewordenen, in einer Fl. suspendiertes Pt aufzuladen, evakuiert man, läßt einige Minuten unter Schütteln O oder Luft einströmen u. evakuiert nochmals. Während der H-Übertragung ist der Platinmohr fein verteilt u. sehr feinpulverig, besonders auf die Beladung mit O hin; hört die H-Absorption auf oder wird sie langsamer, so setzt sich das Pt meist in dichten Flocken, mitunter krystallinisch aussehend, ab. — Auch *Palladiummohr* enthält immer aktiven O, u. ein Gehalt an H schließt den an O nicht aus. Zur Darst. mischt man 100—150 ccm einer HCl-haltigen Lsg. aus 4,25 g Pd mit 50 ccm 33%ig. Formaldehyd, kühlt auf -10° ab, gibt unter Rühren 100 g 50%ig. KOH in 10 Min. zu (Temp. $0-3^{\circ}$) und erwärmt noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf 60° .

Durch stundenlange Behandlung mit H in Eg.-Suspension O-arm gemachter Pt-Mohr katalysiert die Hydrierung von Menthen noch ungeschwächt, ist aber bei Bzl. wenig wirksam; es handelt sich hier indes nur um einen Geschwindigkeitsunterschied. Vollständig wird die O-Entziehung durch Schütteln von suspendiertem Pt-Mohr mit H bei gewöhnlicher Temp. in 30 Stdn., bei $50-60^{\circ}$ in 8 Stdn.; nach dieser Behandlung zeigen die Präparate nicht mehr die typischen Pt-Mohrkk. (Löslichkeit in HCl, Abscheidung von J aus angesäuertes KJ-Lsg.) u. sind für jegliche Hydrierung (Bzl., Cyclohexen, Limonen, Pyrrol) unwirksam; bei Luftzutritt nehmen sie sehr rasch wieder die ganze ursprüngliche Menge O auf u. erhalten dadurch ihre katalytische Wirksamkeit in vollem Maße wieder. — Seinen gebundenen O verliert der Pt-Mohr auch in allen Fällen bei der Anwendung als Hydrierungskatalysator. Bei den mit mäßiger (Bzl.) oder geringer (Phthalsäureanhydrid) Geschwindigkeit stattfindenden Hydrierungen beobachtet man, wenn Pt-Mohr in verhältnismäßig geringer Menge angewandt wird, Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit bis zum völligen Stillstand, an welchem Punkt der Pt-Mohr auch gegen angesäuertes KJ inaktiv geworden ist. Bei der Bzl.-Hydrierung bleibt das Pt ungefähr so lange O-haltig, wie wenn kein hydrierbarer Stoff zugegen wäre; hingegen erfolgt beim Phthalsäureanhydrid die Aufzehrung des O so rasch, daß sich die Erscheinung eher an die Vergiftungsfälle anreicht, in denen die störenden Körper den O verbrauchen. Derartige Vergiftungen, z. B. die durch Glycerin oder Thiophen, sind zu überwinden durch vermehrte O-Zufuhr oder durch Vermehrung des Katalysators; maßgebend für die Behebung der Störung ist nicht das Mengenverhältnis von Pt zu dem zu hydrierenden Stoff, sondern das zum Gift. — Für die im aktiven Pt-Mohr existierende O-Verb. ist kennzeichnend ihr äußerst geringer O Druck; sie dissoziiert auch bei weitgehender Druckverminderung nicht. Halbstündiges Evakuieren des Pt-Mohrs bei gewöhnlicher Temp. vermindert die Geschwindigkeit der Hydrierung von Bzl. u. Eg. nicht, dagegen bewirkt 8 stdg. Evakuieren mit der Hochvakuumpumpe eine bedeutende Abnahme der katalytischen Wirksamkeit, 3-stdg. Evakuieren bei 100° noch nicht vollständige, aber annähernde Inaktivierung. Der Pt-Mohr ist dann fast O-frei, gewinnt aber wie der mit H bearbeitete bei Zutritt von O wieder die Fähigkeit zur H-Übertragung.

Palladiummohr, gegen angesäuertes KJ unter Luftabschluß ebenso aktiv wie Pt-Mohr, wird in Eg.-Suspension durch 22-stdg. Behandeln mit H (davon 7 Stdn. bei $50-60^{\circ}$) vom O befreit und ist dann selbst zur Hydrierung von Diolefinen (Limonen) unfähig; bei der Reaktivierung sättigt sich das mit H beladene Pd viel langsamer mit O als das H-haltige Pt. — Auch *Palladiumhydrosole* wirken wie die Mohre im O-freien Zustand nicht hydrierend (Zimtsäure, Ölsäure). — Mit verschiedenen *Nickelkatalysatoren* wurden Hydrierungsvers. ohne Druckerhöhung und bei

etwas erhöhter Temp. angestellt (Na-Cinnamat bei 60°, Ölsäure in der Kälte und bei 70°, Ölsäuremethylester bei 60°). Es zeigte sich, daß die aus NiO mit H bei 200 und bei 230–300° entstehenden niederen Oxyde die Hydrierung katalysieren, dagegen gar nicht das elementare Ni, selbst das aufs vorsichtigste bei 350° dargestellte. Durch Zutritt von Licht oder O wird dieses aktiviert; dabei ist nur eine äußerst geringe Menge O nötig, und der O im aktivierten Ni wirkt daher nicht merklich auf angesäuertes KJ.

Die Beobachtungen über die Rolle des O führen zu folgenden Verbesserungen der Hydrierung mit Pt-Mohr: Verminderung der Katalysatormenge, Verminderung der Geschwindigkeitsabnahme infolge Ermüdung des Katalysators, Überwindung der durch Verunreinigung hervorgerufenen Störungen, Vergleichbarkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit. Man reaktiviert den Katalysator, so oft die abnehmende Geschwindigkeit es wünschenswert macht; Vergiftung wird durch Vermehrung des Pt u. durch geeignete Behandlung mit O überwunden. Für die gewöhnliche Beschickung eines Schüttelkälbchens, 5–10 g Substanz, genügen meist 0,1–0,2 g Pt, das nötigenfalls durch zeitweises Schütteln mit Luft aktiviert wird; schwer hydrierbare Stoffe werden bei 60° bearbeitet. — Die bei der katalytischen Hydrierung mit Pt-Mohr zu beobachtende Geschwindigkeit wird durch die eigentliche Hydrierungsgeschwindigkeit und die Abnahme der Katalysatormenge bedingt; da die O-Abgabe des Katalysators oft mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zu verlaufen scheint, so lassen sich die Reaktionsfähigkeiten ungesättigter Verb. vergleichen durch die H-Mengen, welche auf diese von einer gegebenen Menge O-haltigen Platins bis zu seiner Erschöpfung übertragen werden. Ein zu ähnlichen Vergleichswerten führendes Maß ist die Anfangsgeschwindigkeit, die mittels des O-gesättigten Katalysators erzielt wird. Doppelte und 4-fache Menge Pt überträgt auf das Substrat nicht die 2- u. 4-fache Menge H, sondern beträchtlich mehr, u. in demselben Maß ist die Anfangsgeschwindigkeit mit der größeren Katalysatormenge verhältnismäßig zu groß.

Nach der Hydrierungsgeschwindigkeit lassen sich 3 Gruppen H-addierender Stoffe unterscheiden: 1. Verb. mit Äthylenbindung, so rasch hydrierbar, daß die O-Entziehung wenig bemerkbar wird u. bei 1-maliger Anwendung des Katalysators keine Rolle spielt; 2. einfache aromatische Verb., mäßig rasch hydrierbar; bei kleiner Katalysatormenge bedingt die O-Aufzehrung beträchtlichen Geschwindigkeitsabfall; 3. schwer hydrierbare Stoffe, der Hydrierung erst durch die Aktivierung nach WILLSTÄTTER u. JAQUET (s. o.) zugänglich; die Desoxygenisierung des Pt erfolgt störend rasch. — Die Überlegenheit des Eg. bei der Hydrierung als Lösungsmittel gegenüber anderen Solvenzien, z. B. Bzl., beruht nicht auf größerem Lösungsvermögen für H; vielleicht ist sie auf eine Rk. mit dem Moloxyd des Pt (B. eines Hyperoxydacetats, s. o.) zurückzuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 113–38. 15/1. 1921. [27/10. 1920.] München, Lab. d. Akad. d. Wissensch.) HÖHN.

B. Anorganische Chemie.

S. J. Bates and H. D. Kirschman, *Die Dampfdrucke des HCl und HBr über ihren wässrigen Lösungen*. Die Dampfdrucke von HCl und HBr über ihren wss. Lsgg. wurden zu Zwei- bis Dreitausendstel eines Millimeters bestimmt im Konzentrationsbereich von 4–10 Molen auf 1000 g W. Durch Kombination der Werte für HCl mit den Daten der EK. nach ELLIS wurde die freie Energie von HCl zu —22690 Cal. berechnet. (Physical. Review [2] 14. 271–72. 1919.) SCHAMES.*

Julius Baumann, *Zur Ammoniakoxydation*. Bei der Oxydation des NH_3 nach der Gleichung: $1. 2NH_3 + O_2 = 2NO + 3H_2O$ steht den Beträgen, mit denen der Prozeß endothermisch ist, die Rk.-Wärme in annähernd dem gleichen Betrag gegenüber. Dagegen ist die Wärmebilanz des Verlaufs des Prozesses nach der

Gleichung 2: $2\text{NH}_3 + \text{O}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ exothermisch. Die Erhitzung der Apparatur hinter dem Kontakt wird umso größer, je mehr sich die Rk. nach Gleichung 2 verschiebt. Bei dem Vorgang ist die Erscheinung der „singenden Flamme“ zu beobachten, u. zwar wird mit steigender Tonhöhe das Ausbringen schlechter. (Chem.-Ztg. 44. 145–46. 17/2. 1920.) JUNG.

R. E. Nyswander, S. C. Lind and R. B. Moore, *Das Spektrum der Radiumemanation*. Mittels eines Vierpriemenspektrographen wurde das Spektrum von Ra-Emanation zwischen λ 3982 und λ 7449 photographiert (Dispersion: 13 Å.-E. pro mm bei λ 4000, 136 Å.-E. bei λ 7000), mittels eines HILGERSchen Spektrometers konstanter Ablenkung auch beobachtet. Als Bezugsspektrum diente das von He. Gemessen wurden 40 Linien, von welchen 19 mit den Bestat. von RUTHERFORD und ROYDS, sowie WATSON ausgezeichnet übereinstimmen. Von den neu gemessenen Linien entfallen 5 auf das rote Ende, 9 (nur einmal festgestellt) auf den Bereich zwischen λ 4510 und λ 4463. Die Ra-Emanation — in Beträgen von 200 bis etwa 1000 Millicuries — wurde nach DUANE (Physical Review 5. 311. 1915) gereinigt und in kleinen Glascapillaren (mit an den Enden eingeschmolzenen Pt-Elektroden) durch eine Induktionsspule mittlerer Größe erregt; Expositionsdauer: 30 Min. bis 2 Stdn. Eine Okklusion von Ra-Emanation in den Glaswandungen fand meistens nur in sehr geringem Maße statt. (Physical Review [2] 15. 239.) SWINNE.*

C. Mineralogische und geologische Chemie.

R. Schachenmeier, *Über die Zerlegung ultraroter Eigenschwingungen in doppelbrechenden Krystallen*. Es wird das Verh. eines schwingenden Dipols in einem homogenen, von der Zeit unabhängigen Gravitationsfeld untersucht: Seine Eigenfrequenz wird durch das Gravitationsfeld verändert und in Partialfrequenzen zerlegt von bestimmten, der Symmetrie des Gravitationsfeldes entsprechenden Polarisationsrichtungen. Hiermit wird das optische Verh. von Krystallwasser in Zusammenhang gebracht, dessen ultrarote Eigenschwingungen im Krystallgitterverband in derselben Weise beeinflußt werden. Auch andere Atomgruppen, wie SO_4 , CO_3 , zeigen diese Erscheinungen. Die Theorie wird an der CO_3 -Gruppe des *Kalkspats* numerisch durchgeführt. (Ztschr. f. Physik 3. 26–30. 1920.) SCHACHENMEIER.*

Edgar T. Wherry und William F. Foshag, *Eine neue Klassifizierung der Sulfosalzminerale*. (Vgl. Journ. Washington Acad. of Sciences. 10. 487; C. 1921. I. 654.) Die Hauptgesichtspunkte für die Einteilung sind: Gruppeneinteilung nach dem Verhältnis der basischen und sauren Sulfide; Untergruppierung nach den Krystallverhältnissen; die ein- und zweiwertige Metalle nebeneinander enthaltenden Mineralien werden besser als Doppel-Verbb. aufgefaßt, als als isomorphe Mischungen; augenscheinliche Beimischungen werden vor Berechnung der Analysenformeln abgerechnet; gewisse VV. von hohem S-Gehalt wurden eher als von einem höheren Oxydationszustande des Metalls als des Metalloids herrührend angesehen, so daß die bisher angenommene Gruppe der „Sulfarsenat-Sulfantimoniate“ verworfen wird. Wie bei den vorhergehenden Arbeiten ist eine ausführliche Liste der Mineralien nach der Neugruppierung beigefügt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 1–8. 4/1. 1921. [12/11. 1920].) WASHINGTON. BISTER.

P. Range, *Geologie und Mineralschätze Angolas*. Kompilatorische Bearbeitung der schwer zugänglichen, zum großen Teil portugiesischen Literatur über Angola. An nutzbaren Mineralien kommen, z. T. zwar nur in geringer Menge, vor: Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Bleierz, Wolframit, Zinnerz, Antimon, Diamanten, Graphit, Kohle, Bitumen, Kopal, Salz, Guano, Phosphorit, Baryt und Marmor. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 181–87. Dez. 1920. Berlin.) BISTER.

Alfred Stahl, *Die Bleiglanz- und Eisenerzvorkommen am Schachtberge bei Lauterberg a. H.* Für die Beantwortung der Frage der Fortsetzung der oberharzer

hier ist der Einfluß von Halogen und Alkyl nur graduell verschieden. Nirgends verraten die Halogene etwas von ungesättigtem Charakter.

Chlorbenzol. D_{20}^{20} 1,109, $n_D^{20} = 1,525$, $E\Sigma_a = -0,08$, für $\gamma - \alpha = +10\%$.
Brombenzol. D_{20}^{20} 1,494, $n_D^{20} = 1,560$, $E\Sigma_a = -0,03$, für $\gamma - \alpha = +11\%$.
Jodbenzol. D_{20}^{20} 1,830, $n_D^{20} = 1,621$, $E\Sigma_a = +0,03$, für $\gamma - \alpha = +10\%$.
o-Dichlorbenzol. D_{20}^{20} 1,299, $n_D^{20} = 1,549$, $E\Sigma_a = -0,03$, für $\gamma - \alpha = +13\%$.
m-Dichlorbenzol. D_{20}^{20} 1,289, $n_D^{20} = 1,546$, $E\Sigma_a = +0,06$, für $\gamma - \alpha = +13\%$.
p-Dichlorbenzol. D_{20}^{20} 1,2310, $n_D^{20} = 1,52665$, $E\Sigma_a = +0,47$, für $\gamma - \alpha = +17\%$.
o-Dibrombenzol konnte nicht völlig rein erhalten werden. D_{20}^{20} 1,956, $n_D^{20} = 1,611$.
m-Dibrombenzol. D_{20}^{20} 1,954, $n_D^{20} = 1,608$, $E\Sigma_a = +0,06$, für $\gamma - \alpha = +14\%$.
p-Dibrombenzol. D_{20}^{20} 1,8201, $n_D^{20} = 1,57425$, $E\Sigma_a = +0,50$, für $\beta - \alpha = +18\%$.
o-Chlortoluol. D_{20}^{20} 1,080, $n_D^{20} = 1,528$, $E\Sigma_a = +0,09$, für $\gamma - \alpha = +12\%$.
m-Chlortoluol. D_{20}^{20} 1,074, $n_D^{20} = 1,523$, $E\Sigma_a = +0,12$, für $\gamma - \alpha = +12\%$.
p-Chlortoluol. D_{20}^{20} 1,069, $n_D^{20} = 1,521$, $E\Sigma_a = +0,23$, für $\gamma - \alpha = +12\%$.
o-Bromtoluol. D_{20}^{20} 1,421, $n_D^{20} = 1,555$.
m-Bromtoluol. D_{20}^{20} 1,409, $n_D^{20} = 1,551$.
p-Bromtoluol. D_{20}^{20} 1,405, $n_D^{20} = 1,549$.
o-Jodtoluol. D_{20}^{20} 1,713, $n_D^{20} = 1,609$, $E\Sigma_a = +0,12$, für $\beta - \alpha = +10\%$.
as. Brom-o-xytol. D_{20}^{20} 1,369, $n_D^{20} = 1,556$, $E\Sigma_a = +0,15$, für $\gamma - \alpha = +15\%$.
Brom-p-xytol. D_{20}^{20} 1,356, $n_D^{20} = 1,551$, $E\Sigma_a = +0,16$, für $\gamma - \alpha = +16\%$.
vic. Jod-o-xytol. Kp.₁₂ 110–111°, D_{20}^{20} 1,639, $n_D^{20} = 1,607$, $E\Sigma_a = +0,23$, für $\beta - \alpha = +12\%$.
as. Jod-o-xytol. Kp.₁₁ 111°, D_{20}^{20} 1,631, $n_D^{20} = 1,604$, $E\Sigma_a = +0,24$, für $\beta - \alpha = +15\%$.
as. Jod-m-xytol. Kp.₁₄ 111°, D_{20}^{20} 1,623, $n_D^{20} = 1,599$, $E\Sigma_a = +0,18$, für $\beta - \alpha = +13\%$.
Jod-p-xytol. Kp.₁₃ 106–108°, D_{20}^{20} 1,613, $n_D^{20} = 1,598$, $E\Sigma_a = +0,28$, für $\beta - \alpha = +14\%$.
sym. Jod-m-xytol. Kp.₁₂ 106–108°, D_{20}^{20} 1,607, $n_D^{20} = 1,596$, $E\Sigma_a = +0,33$, für $\beta - \alpha = +14\%$.
sym. Jodpseudocumol. Kp.₁₂ 125–127°, D_{20}^{20} 1,5113, $n_D^{20} = 1,58129$, $E\Sigma_a = +0,53$, für $\beta - \alpha = +16\%$.

o-Chlorbenzoesäureäthylester. D_{20}^{20} 1,189, $n_D^{20} = 1,523$, $E\Sigma_a = +0,35$, für $\gamma - \alpha = +23\%$.
m-Chlorbenzoesäureäthylester. D_{20}^{20} 1,181, $n_D^{20} = 1,520$, $E\Sigma_a = +0,43$, für $\gamma - \alpha = +25\%$.
p-Chlorbenzoesäureäthylester. D_{20}^{20} 1,181, $n_D^{20} = 1,524$, $E\Sigma_a = +0,53$, für $\gamma - \alpha = +34\%$.
o-Brombenzoesäureäthylester. D_{20}^{20} 1,439, $n_D^{20} = 1,543$, $E\Sigma_a = +0,31$, für $\gamma - \alpha = +21\%$.
m-Brombenzoesäureäthylester. Kp.₁₇ 131°, D_{20}^{20} 1,430, $n_D^{20} = 1,543$, $E\Sigma_a = +0,42$, für $\gamma - \alpha = +23\%$.
p-Brombenzoesäureäthylester. Kp.₁₅ 129°, D_{20}^{20} 1,430, $n_D^{20} = 1,547$, $E\Sigma_a = +0,55$, für $\gamma - \alpha = +35\%$.
o-Chlorbenzaldehyd. D_{20}^{20} 1,251, $n_D^{20} = 1,567$, $E\Sigma_a = +0,61$, für $\gamma - \alpha = +45\%$.
m-Chlorbenzaldehyd. Kp. 204–206°, D_{20}^{20} 1,241, $n_D^{20} = 1,565$, $E\Sigma_a = +0,73$, für $\gamma - \alpha = +46\%$.
p-Chlorbenzaldehyd. D_{20}^{20} 1,240, $n_D^{20} = 1,574$, $E\Sigma_a = +1,30$, für $\beta - \alpha = +59\%$.
o-Chlorzimtsäureäthylester, $C_{11}H_{11}O_2Cl$. Aus *o*-Chlorbenzaldehyd, Essigester u. Na. Kp.₁₆ 160°, D_{20}^{20} 1,171, $n_D^{20} = 1,568$, $E\Sigma_a = +1,51$, für $\gamma - \alpha = +94\%$.
o-Chlorzimtsäure. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 207–208°.

2. Phenole und Phenoläther. Es ergab sich, wie zu erwarten, daß die Unterschiede in den Exaltationen bei isomeren Phenolen und deren Äthern sich im allgemeinen in so engen Grenzen halten, daß ihre praktische Verwertung ausgeschlossen ist. Ganz ohne Einfluß ist jedoch die Stellung der Substituenten, namentlich bei den Phenoläthern nicht. Die Phenoläther mit zwei *o*-Substituenten sind in jeder Beziehung vor den anderen ausgezeichnet, denn alle in Betracht kommenden physikalischen Konstanten sind bei ihnen niedriger als bei ihren Isomeren, so daß man sie als solche erkennen kann. In der D. stehen ihnen die *sym.* Derivv. nahe, doch zeigen diese gerade die höchsten Exaltationen, so daß eine Verwechslung ausgeschlossen ist.

o-Allylphenol. D_{20}^{20} 1,021, $n_D^{20} = 1,545$, $E\Sigma_a = +0,21$, für $\gamma - \alpha = +18\%$.

— *o-Allyl-o-kresol*. D_{20}^{20} , 1,000, $n_D^{20} = 1,538$, $E\Sigma_a = +0,32$, für $\gamma - \alpha = +18\%$.
 — *o-Allyl-p-kresol*. D_{20}^{20} , 1,002, $n_D^{20} = 1,541$, $E\Sigma_a = +0,36$, für $\gamma - \alpha = +20\%$.
 — *Carvacrol*. D_{20}^{20} , 0,975, $n_D^{20} = 1,521$, $E\Sigma_a = +0,39$, für $\beta - \alpha = +16\%$.
 — *o,o-Diallylphenol*. D_{20}^{20} , 0,988, $n_D^{20} = 1,540$, $E\Sigma_a = +0,36$, für $\gamma - \alpha = +16\%$.
 — *o-Allylguajacol*. D_{20}^{20} , 1,066, $n_D^{20} = 1,539$, $E\Sigma_a = +0,43$, für $\gamma - \alpha = +23\%$.
 — *o,o,p-Triallylphenol*. D_{20}^{20} , 0,974, $n_D^{20} = 1,541$, $E\Sigma_a = +0,48$, für $\gamma - \alpha = +21\%$.
 — *o-Allylthymol*. D_{20}^{20} , 0,966, $n_D^{20} = 1,526$, $E\Sigma_a = +0,35$, für $\gamma - \alpha = +20\%$.
 — *o-Kresolallyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,965, $n_D^{20} = 1,517$, $E\Sigma_a = +0,30$, für $\gamma - \alpha = +17\%$.
 — *o-Allylphenolmethyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,972, $n_D^{20} = 1,524$, $E\Sigma_a = +0,37$, für $\gamma - \alpha = +23\%$.
 — *o-Allylphenolallyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,963, $n_D^{20} = 1,524$, $E\Sigma_a = +0,32$, für $\gamma - \alpha = +16\%$.
 — *Guajacolallyl-äther*. D_{20}^{20} , 1,054, $n_D^{20} = 1,533$, $E\Sigma_a = +0,43$, für $\gamma - \alpha = +24\%$.
 — *Carvacrolmethyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,944, $n_D^{20} = 1,506$, $E\Sigma_a = +0,51$, für $\gamma - \alpha = +24\%$.
 — *Thymolallyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,935, $n_D^{20} = 1,508$, $E\Sigma_a = +0,41$, für $\gamma - \alpha = +19\%$.
 — *o,o-Diallylphenolallyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,950, $n_D^{20} = 1,523$, $E\Sigma_a = +0,29$, für $\gamma - \alpha = +12\%$.
 — *sym.-m-Xylenolallyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,948, $n_D^{20} = 1,514$, $E\Sigma_a = +0,50$, für $\gamma - \alpha = +22\%$.
 — *o-Äthyl-sym.-m-xylenolmethyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,956, $n_D^{20} = 1,515$, $E\Sigma_a = +0,34$, für $\gamma - \alpha = +29\%$.
 — *o-Allyl-sym.-m-xylenolmethyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,960, $n_D^{20} = 1,524$, $E\Sigma_a = +0,45$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.
 — *o,o-Diäthyl sym.-m-xylenolmethyl-äther*. D_{20}^{20} , 0,946, $n_D^{20} = 1,513$, $E\Sigma_a = +0,30$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.

Methyl-äther von: *Phenol*. Kp. 154,5, D_{20}^{20} , 0,994, $n_D^{20} = 1,517$, $E\Sigma_a = +0,32$, für $\gamma - \alpha = +20\%$.
 — *o-Kresol*. Kp. 171,5°, D_{20}^{20} , 0,981, $n_D^{20} = 1,517$, $E\Sigma_a = +0,34$, für $\gamma - \alpha = +24\%$.
 — *m-Kresol*. Kp. 175°, D_{20}^{20} , 0,972, $n_D^{20} = 1,513$, $E\Sigma_a = +0,42$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.
 — *p-Kresol*. Kp. 175—176°, D_{20}^{20} , 0,970, $n_D^{20} = 1,512$, $E\Sigma_a = +0,46$, für $\gamma - \alpha = +25\%$.
 — *vic.-o-Xylenol*. Kp. 195°, D_{20}^{20} , 0,977, $n_D^{20} = 1,521$, $E\Sigma_a = +0,55$, für $\gamma - \alpha = +24\%$.
 — *as.-o-Xylenol*. Kp. 200—201°, D_{20}^{20} , 0,969, $n_D^{20} = 1,517$, $E\Sigma_a = +0,46$, für $\gamma - \alpha = +24\%$.
 — *vic.-m-Xylenol*. Kp. 182°, D_{20}^{20} , 0,956, $n_D^{20} = 1,502$, $E\Sigma_a = +0,15$, für $\gamma - \alpha = +16\%$.
 — *as.-m-Xylenol*. Kp. 190—191°, D_{20}^{20} , 0,963, $n_D^{20} = 1,514$, $E\Sigma_a = +0,49$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.
 — *sym.-m-Xylenol*. Kp. 195°, D_{20}^{20} , 0,958, $n_D^{20} = 1,513$, $E\Sigma_a = +0,59$, für $\gamma - \alpha = +25\%$.
 — *p-Xylenol*. Kp. 189—190°, D_{20}^{20} , 0,963, $n_D^{20} = 1,515$, $E\Sigma_a = +0,54$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.
 — *Hemellithenol*, $C_{10}H_{14}O$, Prismen aus PAe., F. 28—29°, Kp. 226—227°, D_{20}^{20} , 0,976, $n_D^{20} = 1,524$, $E\Sigma_a = +0,41$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.
 — *Pseudocumenol*. Kp. 214°, D_{20}^{20} , 0,964, $n_D^{20} = 1,519$, $E\Sigma_a = +0,54$, für $\gamma - \alpha = +27\%$.
 — *Mesitol*. Kp. 203—204°, D_{20}^{20} , 0,948, $n_D^{20} = 1,503$, $E\Sigma_a = +0,22$, für $\gamma - \alpha = +20\%$.

Äthyl-äther von: *Phenol*. Kp. 172—173°, D_{20}^{20} , 0,965, $n_D^{20} = 1,507$, $E\Sigma_a = +0,39$, für $\gamma - \alpha = +21\%$.
 — *o-Kresol*. Kp. 184°, D_{20}^{20} , 0,953, $n_D^{20} = 1,505$, $E\Sigma_a = +0,37$, für $\gamma - \alpha = +23\%$.
 — *m-Kresol*. Kp. 190—190,5°, D_{20}^{20} , 0,949, $n_D^{20} = 1,506$, $E\Sigma_a = +0,53$, für $\gamma - \alpha = +23\%$.
 — *p-Kresol*. Kp. 190,5°, D_{20}^{20} , 0,949, $n_D^{20} = 1,505$, $E\Sigma_a = +0,51$, für $\gamma - \alpha = +25\%$.
 — *vic.-o-Xylenol*. Kp. 210°, D_{20}^{20} , 0,952, $n_D^{20} = 1,510$, $E\Sigma_a = +0,45$, für $\gamma - \alpha = +24\%$.
 — *as.-o-Xylenol*. Kp. 215°, D_{20}^{20} , 0,950, $n_D^{20} = 1,510$, $E\Sigma_a = +0,49$, für $\gamma - \alpha = +24\%$.
 — *vic.-m-Xylenol*. Kp. 196°, D_{20}^{20} , 0,937, $n_D^{20} = 1,494$, $E\Sigma_a = +0,15$, für $\gamma - \alpha = +16\%$.
 — *as.-m-Xylenol*. Kp. 202—203°, D_{20}^{20} , 0,943, $n_D^{20} = 1,504$, $E\Sigma_a = +0,43$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.
 — *sym.-m-Xylenol*. Kp. 210°, D_{20}^{20} , 0,939, $n_D^{20} = 1,505$, $E\Sigma_a = +0,61$, für $\gamma - \alpha = +23\%$.
 — *p-Xylenol*. Kp. 202—203°, D_{20}^{20} , 0,938, $n_D^{20} = 1,504$, $E\Sigma_a = +0,55$, für $\gamma - \alpha = +25\%$.
 — *Hemimellithenol*, Kp. 237—238°, D_{20}^{20} , 0,956, $n_D^{20} = 1,516$, $E\Sigma_a = +0,48$, für $\gamma - \alpha = +25\%$.
 — *Pseudocumenol*. Kp. 225—226°, D_{20}^{20} , 0,942, $n_D^{20} = 1,509$, $E\Sigma_a = +0,56$, für $\gamma - \alpha = +26\%$.
 — *Mesitol*. Kp. 217°, D_{20}^{20} , 0,930, $n_D^{20} = 1,496$, $E\Sigma_a = +0,24$, für $\gamma - \alpha = +19\%$.

3. Amine. Wie bei den freien Phenolen, erwies sich bei den Xylidinen die Verteilung der Substituenten im Molekül als nahezu belanglos für das spektrochemische Verhalten. Bemerkenswert sind die höheren Werte des vic. o-Xylidins für D. und n_D . Die o-Stellung zweier CH_3 -Gruppen macht sich also eher geltend als die Nachbarschaft von CH_3 und NH_2 . — *vic. o-Xylidin*. D^{20}_4 0,992, $n_D^{20} = 1,570$, $E\Sigma_\alpha = +0,75$, für $\gamma-\alpha = +39\%$. — *vic. m-Xylidin*. D^{20}_4 0,979, $n_D^{20} = 1,561$, $E\Sigma_\alpha = +0,79$, für $\gamma-\alpha = +39\%$. — *as. m-Xylidin*. D^{20}_4 0,974, $n_D^{20} = 1,559$, $E\Sigma_\alpha = +0,89$, für $\gamma-\alpha = +42\%$. — *sym. m-Xylidin*. D^{20}_4 0,972, $n_D^{20} = 1,558$, $E\Sigma_\alpha = +0,90$, für $\gamma-\alpha = +40\%$.

4. Allgemeiner Vergleich der Substituenten. Die Wrkg. der Substituenten kann auf zwei Ursachen beruhen, sie können entweder die optische Neutralisation der Doppelbindungen vermindern oder eine aktive Konjugation erzeugen. Ersteres ist anscheinend bei Halogen, Alkyl und Hydroxyl der Fall. Bemerkenswert ist der geringe Einfluß des OH , das als Endglied einer Konjugation die Exaltationen bedeutend steigert. Es ergibt sich daraus, daß man sich die drei Doppelbindungen im Bzl. nicht in ein konjugiertes System u. eine einzelne Doppelbindung zerlegt denken darf. Nach den unzweifelhaften Exaltationen der Phenoläther muß man die Alkoxyle vom spektrochemischen Standpunkt aus als ungesättigte Gruppen betrachten, deren Partialvalenzen mit einer Doppelbindung des Kerns eine Art von Konjugation bilden. Auffallend ist die starke Wrkg. der NH_2 Gruppe. In der folgenden Tabelle sind die exaltierenden Wirkungen verschiedener Sub-

Einfache Benzolderivate				o-substit. Benzoesäureester			
Substituent	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$	Substituent	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
Keiner . . .	-0,19	-0,23	+ 7%	Keiner . . .	+0,43	+0,49	+26%
Cl	-0,08	-0,09	+10,,	Br	+0,31	+0,31	+21,,
Br	-0,03	-0,03	+11,,	Cl	-0,35	+0,35	+23,,
J	+0,03	+0,03	+10,,	CH_3	+0,49	+0,53	+30,,
OH	+0,12	+0,13	+18,,	$\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. . .	+0,53	+0,55	+29,,
Alk.	+0,18	+0,17	+12,,	COOC_1H_5 . . .	+0,56	+0,58	+28,,
O-Alk.	+0,35	+0,35	+21,,	OCH_3	+0,69	+0,73	+42,,
$\text{COO}\cdot\text{Alk.}$. . .	+0,43	+0,49	+26,,	CH:O	+0,75	+0,77	+41,,
$\text{CO}\cdot\text{Alk.}$. . .	+0,51	+0,57	+33,,	OH	+0,84	+0,90	+64,,
NH_2	-0,87	+0,92	+41,,	NH_2	—	+1,73	—
CH:O	-0,99	+1,02	+49,,				
CH:CH_2	+1,10	+1,13	+45,,				

stituenten im Bzl. für sich und in o-Stellung zur Carboxylgruppe zusammengestellt u. nach steigender Wrkg. angeordnet. Während die chemische Natur der Substituenten von größtem Einfluß auf ihre spektrochemische Wrkg. ist, verhalten sie sich alle gleich, sobald die Stellung im Kern in Frage kommt. Stets zeigen die o- und vic. Derivv. die niedrigsten, die p- und sym. Derivv. die höchsten Exaltationen, d. h. mit zunehmender Verteilung der Substituenten wachsen die Exaltationen, mit steigender Annäherung sinken sie. (LIEBIGS Ann. 422. 160—91. 11/1. 1921. [9/5. 1920.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Binz und E. Holzapfel, *Derivate des Hydrosulfamins. Berichtigung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2017; C. 1921. I. 243.) Nachtrag einiger Literaturzitate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 178. 15/1. 1921. [1/12. 1920].) HÖHN.

Marc Tiffeneau und E. Gannagé, *Über einige Cyclohexanverbindungen des Quecksilbers.* Vff. haben die von KOUBSANOFF vergeblich unternommenen Verss. zur Herst. organischer Quecksilberverb. vom Typus HgR_2 , deren Radikal durch ein sekundäres C-Atom an das Hg gebunden ist, wieder aufgenommen und unter Verwendung von Alkylbromiden an Stelle von Jodiden mittels der von FRANKLAND

benutzten Einw. von Natriumamalgam auf Halogenderivv. Dicyclohexylquecksilber u. Homologe erhalten, welche in ihrem Verh. keine grundsätzliche Abweichung von den bisher bekannten Quecksilberderivv. zeigen. — *Dicyclohexylquecksilber*, $(C_6H_{11})_2Hg$, aus Cyclohexylbromid und Na-Amalgam in Essigester, weiße Nadeln von wenig campherähnlichem Geruch, F. 139°; kann in kleinen Anteilen im Vakuum sublimiert werden; l. in 10 Tln. h. A., Bzn., Ä., unl. in W.; setzt sich mit $HgBr_2$ oder HgJ_2 zu Cyclohexylquecksilberhalogeniden um. — *Cyclohexylquecksilberchlorid*, $ClHgC_6H_{11}$, aus Dicyclohexylquecksilber u. $AsCl_3$ oder Benzoylchlorid; weiße bei gewöhnlicher Temp. beständige Nadeln, F. 159°, l. in A., Ä., Bzn. — *Cyclohexylquecksilberbromid*, $BrHgC_6H_{11}$, aus Cyclohexylbromid u. Na-Amalgam neben Dicyclohexylquecksilber, weiße Flitter, F. 141°, l. in Bzn., h. W., wl. in A., Ä. — *Cyclohexylquecksilberjodid*, $JHgC_6H_{11}$, hellgelbe Flitter, F. 142°, ll. in A., Ä., Bzn. — *Cyclohexylquecksilbercyanid*, $C_6H_{11}N_2Hg$, aus dem folgenden Hydroxyd u. 10%ig. HCN, weiße Flitter, F. 143°, ll. in A., Bzn., Ä., W. — *Cyclohexylquecksilberhydroxyd*, $HOHgC_6H_{11}$, aus den Halogeniden mittels Ag_2O , starke, in W. l. Base von unangenehm metallischem Geschmack, zersetzt sich beim Erwärmen. — *Di-p methylcyclohexylquecksilber*, $(CH_3 \cdot C_6H_{10})_2Hg$, farblose Fl., nicht unzersetzt destillierbar, D.²¹ 1,459, ll. in h. A., Ä., Bzn. — *p-Methylcyclohexylquecksilberchlorid*, $ClHgC_6H_{10}CH_3$, Flitter, sublimiert, ohne zu schmelzen, bei 163°, l. in 20 Tln. h. A. — *p-Methylcyclohexylquecksilberbromid*, $BrHgC_6H_{10}CH_3$, F. 142°, l. in 25 Tln. h. A. — *p-Methylcyclohexylquecksilberjodid*, $JHgC_6H_{10}CH_3$, F. 176°, aber auch 66°, l. in h. A. — *p-Methylcyclohexylquecksilbercyanid*, $C_6H_{10}N_2HgCH_3$, F. 100°. — *p-Methylcyclohexylquecksilberhydroxyd*, $HOHgC_6H_{10}CH_3$, sich fettig anfühlende Flitter, F. 110–115°. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 7–14. Jan.)

MANZ.

Burckhardt Helferich, *Synthese des Cyclohexan-1,4-dion-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters, eines ortho-Isomeren des Succinylbernsteinsäureesters*. Dieser o-Dicarbonsäureester = I, bezw. II. wird durch alkal. Red. des 3,6-Dioxyphthalsäure-dimethylesters (THEILE, GÜNTHER, LIEBIGS Ann. 349. 59; C. 1906. II. 1258) erhalten. Zur Darst. des letzteren gibt man zu einer sd. Lsg. von Chinon in verd. H_2SO_4 konz. wss. KCN-Lsg., säuert an, kühlt sofort auf 0° ab, verseift das in 65% Ausbeute auskristallisierende 2,3-Dicyanhydrochinon durch Kochen mit 50%ig. KOH und verestert die Säure durch Kochen mit CH_3OH und konz. H_2SO_4 ; der Methylester, $C_{10}H_{10}O_6$, bildet breite, weiße Nadeln (aus h. W.), F. 141–142° (korr.) nach geringem Sintern; l. in Ä. mit schwacher, bläulicher Fluorescenz, die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung; gelb l. in Alkali, liefert in konz. alkoh. Lsg. mit Na-Alkoholatlg. ein gelbes, amorphes Na-Salz. — Durch eintägiges Stehen der methylalkoh. Lsg. mit Na-Methylat und CH_3J erhält man 3,6-Dimethoxyphthalsäuredimethylester, $C_{12}H_{14}O_8$, der auch mit $(CH_3)_2SO_4 + NaOH$ entsteht; Prismen (aus CH_3OH), F. 102–103° (korr.). — 3,6-Dioxyphthalsäurediäthylester, F. 89°.

Zur Red. schüttelt man 10 g 3,6-Dioxyphthalsäuredimethylester mit 50 cem vorher stark abgekühlter 2-n. NaOH u. 100 g 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Na-Amalgam $\frac{1}{4}$ Stde. unter Kühlung mit Kältemischung und gießt die alkal. Lsg. in mit Ä. überschichtete, k. verd. H_2SO_4 ; Ausbeute ca. 8 g Cyclohexandion-1,4-dicarbonsäuredimethylester-2,3, $C_{10}H_{10}O_6$ = I, bezw. II., Prismen (aus A.), F. unscharf 55–57° (korr.) nach geringem Sintern; zwl. in W., leichter in CH_3OH und A., ll. in Ä.; gibt in W. oder A. mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung; l. in wss. Alkalien, durch CO_2 wieder fällbar; die alkal. Lsg. reduziert bei Zimmertemp. rasch FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Silberlsg. Aus der konz. Lsg. in CH_3OH fällt Na-Methylatlg. fast weißes, an der Luft sehr leicht oxydierbares Salz, $C_{10}H_{10}O_6Na_2$. — Disemicarbazon, $C_{10}H_{10}O_6N_6$, Nadelchen (aus viel h. A.), swl., F. 177–178° (korr.) nach geringem Sintern unter Zers. — Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 geht Ester I. über in Cyclohexandion-1,4.

Behandelt man Ester I. in absol. methylalkoh. Lsg. unter Lichtabschluß mit

3. Amine. Wie bei den freien Phenolen, erwies sich bei den Xylidinen die Verteilung der Substituenten im Molekül als nahezu belanglos für das spektrochemische Verhalten. Bemerkenswert sind die höheren Werte des vic. o-Xylidins für D. und n_D . Die o-Stellung zweier CH_3 -Gruppen macht sich also eher geltend als die Nachbarschaft von CH_3 und NH_2 . — vic. o-Xylidin. D_{20}^{20} 0,992, $n_D^{20} = 1,570$, $E\Sigma_\alpha = +0,75$, für $\gamma-\alpha = +39\%$. — vic. m-Xylidin. D_{20}^{20} 0,979, $n_D^{20} = 1,561$, $E\Sigma_\alpha = +0,79$, für $\gamma-\alpha = +39\%$. — as. m-Xylidin. D_{20}^{20} 0,974, $n_D^{20} = 1,559$, $E\Sigma_\alpha = +0,89$, für $\gamma-\alpha = +42\%$. — sym. m-Xylidin. D_{20}^{20} 0,972, $n_D^{20} = 1,558$, $E\Sigma_\alpha = +0,90$, für $\gamma-\alpha = +40\%$.

4. Allgemeiner Vergleich der Substituenten. Die Wrkg. der Substituenten kann auf zwei Ursachen beruhen, sie können entweder die optische Neutralisation der Doppelbindungen vermindern oder eine aktive Konjugation erzeugen. Ersteres ist anscheinend bei Halogen, Alkyl und Hydroxyl der Fall. Bemerkenswert ist der geringe Einfluß des OH, das als Endglied einer Konjugation die Exaltationen bedeutend steigert. Es ergibt sich daraus, daß man sich die drei Doppelbindungen im Bzl. nicht in ein konjugiertes System u. eine einzelne Doppelbindung zerlegt denken darf. Nach den unzweifelhaften Exaltationen der Phenoläther muß man die Alkoxyle vom spektrochemischen Standpunkt aus als ungesättigte Gruppen betrachten, deren Partialvalenzen mit einer Doppelbindung des Kerns eine Art von Konjugation bilden. Auffallend ist die starke Wrkg. der NH_2 Gruppe. In der folgenden Tabelle sind die exaltierenden Wirkungen verschiedener Sub-

Einfache Benzolderivate				o-substit. Benzoessäureester			
Substituent	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\gamma-\Sigma_\alpha}$	Substituent	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\gamma-\Sigma_\alpha}$
Keiner . . .	-0,19	-0,23	+ 7%	Keiner . . .	+0,43	+0,49	+26%
Cl	-0,08	-0,09	+10,,	Br	+0,31	-0,31	+21,,
Br	-0,03	-0,03	+11,,	Cl	+0,35	+0,35	+23,,
J	+0,03	+0,03	+10,,	CH_3	+0,49	+0,53	+30,,
OH	+0,12	+0,13	+18,,	$\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. . .	+0,53	+0,55	+29,,
Alk.	+0,18	+0,17	+12,,	COOC_2H_5 . . .	+0,56	+0,58	+28,,
O-Alk.	+0,35	+0,35	+21,,	OCH_3	+0,69	+0,73	+42,,
COO-Alk. . . .	+0,43	+0,49	+26,,	CH:O	+0,75	+0,77	+41,,
CO-Alk.	+0,51	+0,57	+33,,	OH	+0,84	+0,90	+64,,
NH_2	+0,87	+0,92	+41,,	NH_2	—	+1,73	—
CH:O	+0,99	+1,02	+49,,				
CH:CH ₂ . . .	+1,10	+1,13	+45,,				

stituenten im Bzl. für sich und in o-Stellung zur Carboxylgruppe zusammengestellt u. nach steigender Wrkg. angeordnet. Während die chemische Natur der Substituenten von größtem Einfluß auf ihre spektrochemische Wrkg. ist, verhalten sie sich alle gleich, sobald die Stellung im Kern in Frage kommt. Stets zeigen die o- und vic. Derivv. die niedrigsten, die p- und sym. Derivv. die höchsten Exaltationen, d. h. mit zunehmender Verteilung der Substituenten wachsen die Exaltationen, mit steigender Annäherung sinken sie. (LIEBIGS Ann. 422. 160—91. 11/1. 1921. [9/5. 1920.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Binz und E. Holzapfel, *Derivate des Hydrosulfamins. Berichtigung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2017; C. 1921. I. 243.) Nachtrag einiger Literaturzitate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 178. 15/1. 1921. [1/12. 1920].) HÖHN.

Marc Tiffeneau und E. Gannagé, *Über einige Cyclohexanverbindungen des Quecksilbers.* Vff. haben die von KOUSSANOFF vergeblich unternommenen Vers. zur Herst. organischer Quecksilberverb. vom Typus HgR_2 , deren Radikal durch ein sekundäres C-Atom an das Hg gebunden ist, wieder aufgenommen und unter Verwendung von Alkylbromiden an Stelle von Jodiden mittels der von FRANKLAND

benutzten Einw. von Natriumamalgam auf Halogenderivv. Dicyclohexylquecksilber u. Homologe erhalten, welche in ihrem Verh. keine grundsätzliche Abweichung von den bisher bekannten Quecksilberderivv. zeigen. — *Dicyclohexylquecksilber*, $(C_6H_{11})_2Hg$, aus Cyclohexylbromid und Na-Amalgam in Essigester, weiße Nadeln von wenig campherähnlichem Geruch, F. 139°; kann in kleinen Anteilen im Vakuum sublimiert werden; l. in 10 Tln. h. A., Bzn., Ä., unl. in W.; setzt sich mit $HgBr_2$ oder HgJ_2 zu Cyclohexylquecksilberhalogeniden um. — *Cyclohexylquecksilberchlorid*, $ClHgC_6H_{11}$, aus Dicyclohexylquecksilber u. $AsCl_3$ oder Benzoylchlorid; weiße bei gewöhnlicher Temp. beständige Nadeln, F. 159°, l. in A., Ä., Bzn. — *Cyclohexylquecksilberbromid*, $BrHgC_6H_{11}$, aus Cyclohexylbromid u. Na-Amalgam neben Dicyclohexylquecksilber, weiße Flitter, F. 141°, l. in Bzn., h. W., wl. in A., Ä. — *Cyclohexylquecksilberjodid*, $JHgC_6H_{11}$, hellgelbe Flitter, F. 142°, ll. in A., Ä., Bzn. — *Cyclohexylquecksilbercyanid*, $C_6H_{11}N_2Hg$, aus dem folgenden Hydroxyd u. 10%ig. HCN, weiße Flitter, F. 143°, ll. in A., Bzn., Ä., W. — *Cyclohexylquecksilberhydroxyd*, $HOHgC_6H_{11}$, aus den Halogeniden mittels Ag_2O , starke, in W. l. Base von unangenehm metallischem Geschmack, zersetzt sich beim Erwärmen. — *Di-p methylcyclohexylquecksilber*, $(CH_3 \cdot C_6H_{10})_2Hg$, farblose Fl., nicht unzersetzt destillierbar, D.²¹ 1,459, ll. in h. A., Ä., Bzn. — *p-Methylcyclohexylquecksilberchlorid*, $ClHgC_6H_{10}CH_3$, Flitter, sublimiert, ohne zu schmelzen, bei 163°, l. in 20 Tln. h. A. — *p-Methylcyclohexylquecksilberbromid*, $BrHgC_6H_{10}CH_3$, F. 142°, l. in 25 Tln. h. A. — *p-Methylcyclohexylquecksilberjodid*, $JHgC_6H_{10}CH_3$, F. 176°, aber auch 66°, l. in h. A. — *p-Methylcyclohexylquecksilbercyanid*, $C_6H_{10}CH_3N_2Hg$, F. 100°. — *p-Methylcyclohexylquecksilberhydroxyd*, $HOHgC_6H_{10}CH_3$, sich fettig anfühlende Flitter, F. 110–115°. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 7–14. Jan.)

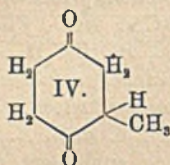
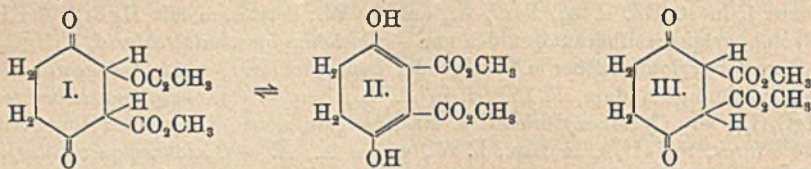
MANZ.

Burckhardt Helferich, *Synthese des Cyclohexan-1,4-dion-2,3-dicarbonsäure-dimethylester*, eines ortho-Isomeren des Succinylbernsteinsäureesters. Dieser o-Dicarbonsäureester = I, bezw. II. wird durch alkal. Red. des 3,6-Dioxyphthalsäure-dimethylester (THIELE, GÜNTHER, LIEBIGS Ann. 349. 59; C. 1906. II. 1258) erhalten. Zur Darst. des letzteren gibt man zu einer sd. Lsg. von Chinon in verd. H_2SO_4 konz. wss. KCN-Lsg., säuert an, kühlt sofort auf 0° ab, verseift das in 65% Ausbeute auskristallisierende 2,3-Dicyanhydrochinon durch Kochen mit 50%ig. KOH und verestert die Säure durch Kochen mit CH_3OH und konz. H_2SO_4 ; der Methylester, $C_{10}H_{10}O_6$, bildet breite, weiße Nadeln (aus h. W.), F. 141–142° (korr.) nach geringem Sintern; l. in Ä. mit schwacher, bläulicher Fluorescenz, die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung; gelb l. in Alkali, liefert in konz. alkoh. Lsg. mit Na-Alkoholatlg. ein gelbes, amorphes Na-Salz. — Durch eintägiges Stehen der methylalkoh. Lsg. mit Na-Methylat und CH_3J erhält man 3,6-Dimethoxyphthalsäuredimethylester, $C_{12}H_{14}O_8$, der auch mit $(CH_3)_2SO_4 + NaOH$ entsteht; Prismen (aus CH_3OH), F. 102–103° (korr.). — 3,6-Dioxyphthalsäurediäthylester, F. 89°.

Zur Red. schüttelt man 10 g 3,6-Dioxyphthalsäuredimethylester mit 50 cem vorher stark abgekühlter 2-n. NaOH u. 100 g 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Na-Amalgam $\frac{1}{4}$ Stde. unter Kühlung mit Kältemischung und gießt die alkal. Lsg. in mit Ä. überschichtete, k. verd. H_2SO_4 ; Ausbeute ca. 8 g Cyclohexandion-1,4-dicarbonsäuredimethylester-2,3, $C_{10}H_{10}O_6$ = I, bezw. II., Prismen (aus A.), F. unscharf 55–57° (korr.) nach geringem Sintern; zwl. in W., leichter in CH_3OH und A., ll. in Ä.; gibt in W. oder A. mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung; l. in wss. Alkalien, durch CO_2 wieder fällbar; die alkäl. Lsg. reduziert bei Zimmertemp. rasch FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Silberlsg. Aus der konz. Lsg. in CH_3OH fällt Na-Methylatlg. fast weißes, an der Luft sehr leicht oxydierbares Salz, $C_{10}H_{10}O_6Na_2$. — Disemicarbazon, $C_{10}H_{10}O_6N_8$, Nadelchen (aus viel h. A.), swl., F. 177–178° (korr.) nach geringem Sintern unter Zers. — Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 geht Ester I. über in Cyclohexandion-1,4.

Behandelt man Ester I. in absol. methylalkoh. Lsg. unter Lichtabschluß mit

CH₃J und Na-Methylat ca. 1 Stde. bei Zimmertemp., dampft im Vakuum ein und säuert die wss. Lsg. des Rückstandes an, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute *3-Methylcyclohexandion-1,4-dicarbon säuredimethylester-2,3*, C₁₁H₁₄O₆ = III.; Krystalle (aus 1 Teil 96%ig. A.), sintert ab 89°, F. 92° (korr.); wl. in W., mäßig l. in k. CH₃OH u. A., ll. in Ä.; gibt mit FeCl₃ tiefrote Färbung; farblos l. in Alkali,



durch CO₂ fällbar; die alkal. Lsg. reduziert sd. FEHLING'sche Lsg. und w. ammoniakal. Ag-Lsg. — *Diphenylhydrazon*, C₁₂H₁₆O₄N₂, Krystalle (aus h. Aceton mit W.). — *3-Methylcyclohexandion-1,4*, C₇H₁₀O₂ = IV., aus III. durch ca. 1-stdg. Kochen mit verd. H₂SO₄; silberglänzende Blättchen (aus Lg.), F. 50°; sublimiert beim Erwärmen im Vakuum unzers.; ll. in W., gibt mit FeCl₃ keine Färbung. — *Dihemicarbazon*, C₉H₁₀O₂N₂, F. gegen 240° unter Zers.; swl.

Durch Reduktion von III. in alkal. Lsg. mit Na-Amalgam erhält man nach dem Ansäuern einen Sirup (aus Ä.), der durch Kochen mit verd. H₂SO₄ in *3-Methylcyclohexanon-1-ol-4-carbonsäure-(3)* (?), C₈H₁₂O₄ übergeht; Krystalle (aus Ä.), F. 154° (korr.) nach geringem Sintern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 155–62. 15/1. 1921. [20/10. 1920.] Berlin, Chem. Univ.-Inst.)

HÖHN.

Karl v. Auwers und Adelheid Frühling, *Über die Spektrochemie mehrkerniger aromatischer Verbindungen und die Konstitution des Naphthalins*. 1. Naphthalinderivate. Aus den gefundenen Werten ergibt sich eine auffallende Einförmigkeit der spezifischen Exaltationen und eine im Verhältnis zu dem stark gesteigerten Brechungsvermögen mäßige Erhöhung der Dispersion. Die Substituenten üben also in der Naphthalinreihe im allgemeinen optisch einen geringen Einfluß aus. Merkwürdigerweise machen hiervon gerade die Halogene eine Ausnahme, die sich bei den Benzolderiv. spektrochemisch ähnlich indifferent verhalten wie Alkyle. Dieselbe Erscheinung kehrt beim *Acenaphthen* wieder. Ob stark ungesättigte Seidenketten wie die Aldehydgruppe oder Vinyl von großem Einfluß sind, ist vorläufig fraglich. Hinsichtlich des Brechungsvermögens zeigt, abgesehen vom *Methoxynaphthalinaldehyd*, keine einzige Verbindung höhere Exaltationen als das Naphthalin selbst; Substituenten wirken also in der Regel deprimierend, während für Benzolderiv. die umgekehrte Regel gilt. Das Zerstreungsvermögen kann unter Umständen gesteigert werden, während gleichzeitig die Exaltationen der Refraktion sinken. Dies tritt namentlich bei den Säureestern zutage und steht in dieser ausgeprägten Form vorläufig ohne Analogie da. Ebenso auffällig ist, daß bei den Halogenderiv. des Naphthalins die Dispersion sich kaum verändert, obwohl die Exaltationen des Brechungsvermögens stark herabgehen. Refraktion und Dispersion erscheinen somit bei den Naphthalinderiv. unabhängiger voneinander als in anderen Körpergruppen. Die Stellung der Substituenten macht sich nur wenig bemerkbar, doch wirken α -ständige Substituenten etwas stärker deprimierend als β -ständige. Ob es bei Bideriv. einen wesentlichen Unterschied macht, ob die Substituenten auf beide Kerne verteilt sind oder sich in einem befinden, soll noch geprüft werden. Vf. geht dann ausführlich darauf ein, was sich aus den gemachten Beobachtungen über die Konstitution des Naphthalins folgern läßt. Er kommt zu dem Ergebnis, daß von den verschiedenen für das Naphthalin aufgestellten



Formeln nur die beiden nebenstehenden möglich sind, u. zwar Formel II. als Ausdruck eines hydroaromatischen Gebildes, Formel I. als Bzl. mit cyclischer ungesättigter Seitenkette, nicht aber in der

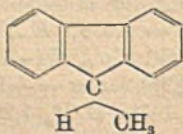
ursprünglichen ERLÉNMEYERSchen Auffassung als vollkommen s. Gebilde. Eine Wahl zwischen diesen beiden Formeln ist vorläufig nicht möglich, doch hat durch das Bestreben, die Einzelvalenzen weiter aufzulösen, der Streit um bestimmte Formeln überhaupt an Bedeutung verloren. Immerhin soll noch versucht werden zu ermitteln, ob sich der allgemeine Charakter dieser Verb. mehr dem einen oder dem anderen Zustande nähert.

Naphthalin. F. 79°, D.^{99,6}₄ 0,9641, D.³⁰₄ 1,036, n_D^{99,6} = 1,58269, n_D²⁰ = 1,619, EΣ^{99,6} für α = +2,03, für γ-α = +63%. — **α-Methylnaphthalin.** Kp. 241–242°, D.³⁰₄ 1,019, n_D²⁰ = 1,618, EΣ für die 1,67, für γ-α = +65%. — **β-Methylnaphthalin.** F. 31,5–32,5°, D.^{89,9}₄ 0,9939, D.³⁰₄ 1,012, n_D^{89,9} = 1,60263, n_D²⁰ = 1,612, EΣ^{89,9} für α = +1,89, für γ-α = +63%. — **1,2-Dimethylnaphthalin.** Kp.₂₁ 144°, D.²⁰₄ 1,019, n_D²⁰ = 1,616, EΣ für α = +1,59, für γ-α = +68%. — **1,6-Dimethylnaphthalin.** Kp. 256°, D.²⁰₄ 1,002, n_D³⁰ = 1,607, EΣ für α = +1,76, für γ-α = +67%. — **α-Chlornaphthalin.** Kp. 258°, D.²⁰₄ 1,192, n_D²⁰ = 1,633, EΣ für α = +1,25, für γ-α = +61%. — **β-Chlornaphthalin.** F. 56°. Kp.₁₁ 121 bis 122°, D.^{70,7}₄ 1,1377, n_D^{70,7} = 1,60787, D.²⁰₄ 1,188, n_D²⁰ = 1,631, EΣ^{70,7} für α = +1,69, für β-α = +60%. — **α-Bromnaphthalin.** Zwei verschiedene Präparate: I. Kp. 278–279,5°, Kp.₂₀ 144°, D.³⁰₄ 1,474, n_D³⁰ = 1,658, EΣ für α = +1,10, für γ-α = +60%. — II. Kp.₂₁ 146–147°, D.³⁰₄ 1,483, n_D³⁰ = 1,658, EΣ für α = +0,96, für γ-α = +58%. — **1,2-Dichlornaphthalin.** F. 37°, Kp.₁₉ 151–153°, D.^{46,5}₄ 1,3147, n_D^{46,5} = 1,63375, D.³⁰₄ 1,349, n_D³⁰ = 1,646, EΣ^{46,5} für α = +1,03, für γ-α = +64%. — **1,4-Dichlornaphthalin.** F. 68°, Kp.₁₁ 147°, D.^{76,0}₄ 1,2997, n_D^{76,0} = 1,62282, D.²⁰₄ 1,361, n_D²⁰ = 1,648, EΣ^{76,0} für α = +0,97, für γ-α = +66%. — **α-Naphtholäthyläther.** Kp. 278–280°, D.³⁰₄ 1,060, n_D²⁰ = 1,602, EΣ für α = +1,68, für γ-α = +76%. — **β-Naphtholäthyläther.** F. 37°, D.^{47,3}₄ 1,0413, n_D^{47,3} = 1,59324, D.²⁰₄ 1,065, n_D²⁰ = 1,605, EΣ^{47,3} für α = +1,94, für γ-α = +74%. — **2,3-Dioxynaphthalindiamyläther, C₂₀H₂₈O₂.** Kp.₂₀ 229–230°, D.²⁰₄ 0,991, n_D³⁰ = 1,545, EΣ für α = +1,49, für β-α = +67%. — **2,7-Dioxynaphthalindiamyläther, C₂₀H₂₈O₂.** Nadeln aus Bzn. F. 75°, Kp.₁₃ 236–237°, D.^{99,5}₄ 0,9335, n_D^{99,5} = 1,51547, D.³⁰₄ 1,001, n_D²⁰ = 1,551, EΣ^{99,5} für α = +1,90, für β-α = +72%. — **α-Napthoesäureäthylester.** Kp. 310–311°, D.²⁰₄ 1,122, n_D²⁰ = 1,594, EΣ für α = +1,56, für γ-α = +81%. — **β-Napthoesäureäthylester.** F. 26°, Kp. 315–316°, D.²⁰₄ 1,117, n_D = 1,596, EΣ für α = +1,83, für γ-α = +80%. — **Napthalsäurediäthylester.** F. 58,4–59,5°, Kp.₁₁ 202–204°, Kp.₁₉ 238–239°, D.^{70,0}₄ 1,1399, n_D^{70,0} = 1,55863, D.²⁰₄ 1,195, n_D²⁰ = 1,581, EΣ^{70,0} für α = +1,53, für γ-α = +79%. — **6-Methyl-1-napthoesäuremethylester.** Kp.₁₈ 176–179°, D.²⁰₄ 1,135, n_D²⁰ = 1,606, EΣ für α = +1,67, für β-α = 79%. — **3-Methoxy-2-napthoesäureäthylester.** F. 18°, Kp.₁₃ 208,5°, D.³⁰₄ 1,159, n_D²⁰ = 1,560, EΣ für α = +1,53, für γ-α = +94%. (**3-Methoxy-2-napthoesäure.** Kryställchen aus verd. CH₃OH, F. 133–134°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.) — **4-Methoxy-1-napththalinaldehyd.** F. 32°, Kp.₁₅ 204–205°, D.^{43,7}₄ 1,1829, n_D^{43,7} = 1,5299, D.²⁰₄ 1,207, n_D²⁰ = 1,664, EΣ^{43,7} für α = +2,49, für β-α = +148%. — **Acenaphten.** F. 95°, D.^{99,2}₄ 1,0242, n_D^{99,2} = 1,60658, D.²⁰₄ 1,103, n_D²⁰ = 1,642, EΣ^{99,2} für α = +2,00, für β-α = +66%.

2. Verbindungen mit zwei Benzolkernen in verschiedener Verknüpfung. **Diphenylmethan, Dibenzyl** und **Triphenylmethan** verhalten sich wie ein KW-stoff der Bzl.-Reihe, da die beiden Kerne keine Konjugation miteinander bilden können. Wird aber die Kette zwischen den beiden Ringen ungesättigt,

wie im *Methylstilben*, so treten sehr starke Exaltationen auf, da sich eine gebaute Konjugation bildet. Die Exaltationen des *Diphenyls* und seiner Derivv. erscheinen reichlich hoch. Es scheint, daß nicht nur eine aktuelle Konjugation wirksam ist, sondern daß auch die anderen Doppelbindungen von Einfluß sind. Unerwartet hohe Exaltationen besitzen *Diphenylenoxyd*, *Fluoren (Methylfluoren)* u. *Fluorenon*. Das bedeutet vom spektrochemischen Standpunkt aus, daß in den Molekülen dieser tricyclischen Verbb. nicht, wie die Formeln vortäuschen, zwei echte Bzl.-Kerne vorhanden sind. Die Doppelbindungen der beiden äußeren Ringe befinden sich nicht mehr im Zustande optischer Neutralisation, sondern haben mehr oder weniger olefinischen Charakter angenommen, ähnlich wie im Naphthalin und Anthracen.

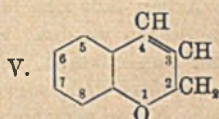
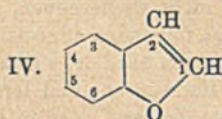
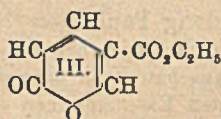
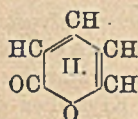
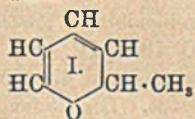
Diphenylmethan. F. 26–27°, Kp.₁₆ 133–135°, D.²⁰₄ 1,006, n_D²⁰ = 1,577, EΣ für α = +0,21, für γ-α = +14⁰/₁₀. — *p-Methyldiphenylmethan*. Kp.₁₆ 144°, D.²⁰₄ 0,997, n_D²⁰ = 1,571, EΣ für α = +0,18, für γ-α = +15⁰/₁₀. — *m-Methylstilben*, C₁₆H₁₄. Aus Zimtsäure-m-kresylester durch Dest., Krystalle mit A., F. 52,5–53,5°, Kp.₃₀ 206–207°, all. in Bzl., ll. in A. und Eg., zwl. in k. CH₃OH, D.^{60,5}₄ 0,9891, n_D^{60,5} = 1,63628, D.²⁰₄ 1,026, n_D²⁰ = 1,655, EΣ^{90,5} für α = +3,14, für β-α = +136⁰/₁₀. (*Zimtsäure-m-kresylester*, C₁₆H₁₄O₂. Aus Zimtsäurechlorid u. m-Kresol. Nadeln, F. 65°) — *Diphenyl*. F. 70,5°, D.^{77,1}₄ 0,9896, n_D^{77,1} = 1,58822, D.²⁰₄ 1,041, n_D²⁰ = 1,614, EΣ^{77,1} für α = +1,24, für γ-α = +46⁰/₁₀. — *o,o-Diäthoxydiphenyl (o,o-Biphenoldiäthyläther)*. F. 34–36°, Kp.₁₄ 167–168°, D.^{47,4}₄ 1,0430, n_D^{47,4} 1,56022, D.²⁰₄ 1,069, n_D²⁰ = 1,573, EΣ^{47,4} für α = +1,17, für γ-α = +45⁰/₁₀.



— *Biphenylenoxyd*. F. 81–82°, D.^{99,3}₄ 1,0886, n_D^{99,3} = 1,60794, D.²⁰₄ 1,168, n_D²⁰ = 1,644, EΣ^{99,3} für α = +1,99, für γ-α = +77⁰/₁₀. — *9-Methylfluoren* (Konst. nebensteh.). Aus Methylfluorenoxalester beim Kochen mit NaOH, F. 45°, Kp.₁₆ 141–144°, D.^{60,2}₄ 1,0263, n_D^{60,2} = 1,61009, D.²⁰₄ 1,070, n_D²⁰ = 1,631, EΣ^{60,2} für α = +1,79, für β-α = +63⁰/₁₀. (*Fluorenoxalester*. Aus Fluoren u. Oxalester in Ä. mit KO₂H₂. — *Methylfluorenoxalester*. Kp.₁₆ 208–210°) — *Fluorenon*. F. 82–83°, D.^{99,4}₄ 1,1300, n_D^{99,4} = 1,63687, D.²⁰₄ 1,217, n_D²⁰ = 1,673, EΣ^{99,4} für α = +2,27. (LIEBIGS Ann. 422. 192–230. 11/1. 1921. [9/5. 1920.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. v. Auwers, *Über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung. Zweite Mitteilung. Ungesättigte heterocyclische Verbindungen.* (I. Mitt.: LIEBIGS Ann. 415. 98; C. 1918. II. 347.) Während die früher untersuchte Spektrochemie der isocyclischen ungesättigten Verbb. von wenigen Grundgesetzen beherrscht wird, sind die Beziehungen der ungesättigten heterocyclischen Substanzen zu den entsprechenden Körpern mit offener Kette verwickelter. Es machen sich Einflüsse geltend, die ihrer Natur nach zum Teil noch nicht voll erkannt sind und die unzweifelhaft vorhandenen gesetzmäßigen Zusammenhänge mitunter verdecken. Vf. beschränkt sich daher darauf, die bei sauerstoffhaltigen heterocyclischen Körpergruppen herrschenden Verhältnisse darzulegen. Es hat den Anschein, daß bei den zweifach ungesättigten monocyclischen Substanzen mit einem O als Ringglied (*Furan*, *Pyran*, *α-Pyron*) im allgemeinen ähnliche spektrochemische Verhältnisse herrschen wie bei den entsprechenden isocyclischen Verbb., d. h. daß der Ringschluß die optische Wrkg. der Konjugationen ganz oder zum Teil aufhebt. Von den bicyclischen Substanzen sind am eingehendsten die *Cumaronderivv.* erforscht (vgl. LIEBIGS Ann. 408. 260; C. 1915. I. 939). Hier ergibt sich, daß Substitution in β-Stellung die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen unverändert läßt, während ein α-ständiger Substituent sie deutlich erhöht. Die gleiche Erscheinung, wenn auch weniger ausgeprägt, beobachtet man bei den Naphthalinderivv. Als spektrochemische Wrkg. der B. des Furanringes bei den Cumaronen ergibt sich im allgemeinen wieder ein Zurückgehen der Überschüsse des Brechungs-

u. Zerstreuungsvermögens. Bei den α -Cumarilsäureestern wird durch den Eintritt des COOR, das mit der Doppelbindung des Furanringes eine aktuelle Konjugation bildet, die partielle optische Neutralisation, die in diesem Ring herrschte, aufgehoben, und die spektrochemische Wrkg. des Ringschlusses verschwindet. Während bei den Cumaronen ein Substituent, der in die aktuelle Konjugation eingetreten ist, nahezu wirkungslos ist, übt er bei den α -Chromenen seinen n. Einfluß aus, indem er die Exaltationen herabsetzt. Dies gilt allerdings nur für das Brechungsvermögen. Der Ringschluß übt bei den Chromenen kaum einen Einfluß auf das Brechungsvermögen aus. Als allgemeines Ergebnis zeigt sich, daß in spektrochemischer Hinsicht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen ungesättigten iso- u. heterocyclischen Verb. ebenso wenig besteht, wie zwischen den entsprechenden gesättigten Substanzen. Auch die Entstehung eines heterocyclischen Gebildes aus ungesättigten offenen Ketten führt in der Regel zu einer Schwächung der Exaltationen, u. zwar um so mehr, je ungesättigter die Kette war. Die deprimierende Wrkg. des Ringschlusses tritt aber nur dann ein, wenn in dem entstandenen geschlossenen System irgend eine Art von Neutralisation der Valenzen stattfinden kann. Ebenso hört der Unterschied zwischen cyclischem und acyclischem Gebilde auf, wenn die ursprünglich vorhandene partielle optische Neutralisation durch Schaffung einer aktuellen Konjugation mit der Doppelbindung eines Substituenten aufgehoben wird.



Experimenteller Teil. *Methyl- α -pyran*, C_6H_8O (I.). Kp. 106–111°, D_4^{20} , 0,917, $n_D^{20} = 1,4532$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,08$, für $\gamma - \alpha = +2\%$. — *Cumalin*, $C_8H_{10}O_2$ (II.). Kp.₂₁ 103–105°, D_4^{20} , 1,198, $n_D^{20} = 1,5298$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,97$, für $\gamma - \alpha = +84\%$. — *Cumalinsäureäthylester*, $C_8H_8O_2$ (III.). F. 33–34°. Kp.₂₄ 169°, D_4^{20} , 1,220, $n_D^{20} = 1,5152$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,14$, für $\gamma - \alpha = +72\%$. — *1-Methylcumarone*, C_9H_8O (Cumarone = IV.). Kp.₇₅₀ 197,7–198°, Kp.₁₂ 78°, D_4^{20} , 1,054, $n_D^{20} = 1,5601$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,92$, für $\gamma - \alpha = +44\%$. — *1,4-Dimethylcumarone*, $C_{10}H_{10}O$. Kp.₇₈₀ 220,2–220,4°, Kp._{12,5} 96,8°, D_4^{20} , 1,031, $n_D^{20} = 1,5534$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,04$, für $\gamma - \alpha = +47\%$. — *1,6-Dimethylcumarone*, $C_{10}H_{10}O$. Kp.₇₁₀ 215,2 bis 215,6°, D_4^{20} , 1,036, $n_D^{20} = 1,5546$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,88$, für $\gamma - \alpha = +44\%$. — *1-Methyl-4-tert.-butylcumarone*, $C_{12}H_{16}O$. Kp.₁₂ 128–129°, D_4^{20} , 0,988, $n_D^{20} = 1,5355$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,82$, für $\gamma - \alpha = +41\%$. — *1,3-Dimethyl 6 isopropylcumarone*, $C_{12}H_{16}O$. Kp._{11,5} 127°, D_4^{20} , 0,994, $n_D^{20} = 1,5401$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,86$, für $\gamma - \alpha = +46\%$. — *1-Methyl-6-methoxycumarone*, $C_{10}H_{10}O_2$. Kp.₇₁₀ 252–252,2°, Kp.₁₇ 131,5°, D_4^{20} , 1,119, $n_D^{20} = 1,5636$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,91$, für $\gamma - \alpha = +47\%$. — *1-Methyl-4-bromocumarone*, C_9H_7OBr . Kp.₇₆₂ 259–260,5°, F. 20°, $D_4^{24,5}$, 1,4771, $n_D^{21,5} = 1,59149$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,67$, für $\gamma - \alpha = +48\%$. — *1,2,4-Trimethylcumarone*, $C_{11}H_{11}O$. Aus 1,4-Dimethylcumarone und Methylmagnesiumjodid. Kp.₁₀ 109,5–111°, D_4^{20} , 1,021, $n_D^{20} = 1,5506$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,90$, für $\gamma - \alpha = +50\%$. — *1,4-Dimethyl-2-äthylcumarone*, $C_{12}H_{14}O$. Analog. Kp.₉ 116–117,5°, Kp.₁₄ 124,7–124,8°, D_4^{20} , 1,003, $n_D^{20} = 1,5433$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,91$, für $\gamma - \alpha = +47\%$. — *1,4-Dimethyl-2-acetoxycumarone*, $C_{12}H_{12}O_3$. D_4^{20} , 1,132, $n_D^{20} = 1,5389$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,85$, für $\gamma - \alpha = +46\%$. — *1-Äthyl-4-methyl-2-acetoxycumarone*, $C_{12}H_{14}O_3$. D_4^{20} , 1,107, $n_D^{20} =$

1,5343, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,89$, für $\gamma - \alpha = +51\%$. — *1-Isopropyl-4-methyl-2-acetoxycumaron*, $C_{14}H_{16}O_3$. D_{20}^{20} 1,081, $n_D^{20} = 1,5281$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,92$, für $\gamma - \alpha = +48\%$. — *1-Äthyl-3,5-dimethyl-2-acetoxycumaron*, $C_{14}H_{18}O_3$. Kp. 175—179°, D_{20}^{20} 1,0768—1,0776, $n_D^{20} = 1,5308$ —1,5303, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,13$, für $\gamma - \alpha = +50\%$. — *2,2-Dimethyl- α -chromen*, $C_{11}H_{12}O$ (Chromen = V.). Kp.₁₃ 94—95°, D_{20}^{20} 1,013, $n_D^{20} = 1,5512$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,15$, für $\gamma - \alpha = +59\%$. — *4,6-Dimethyl- α -chromen*, $C_{11}H_{12}O$. Kp.₁₃ 124°, D_{20}^{20} 1,042, $n_D^{20} = 1,5623$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,86$, $\gamma - \alpha = +53\%$. — *2,4,6-Trimethyl- α -chromen*, $C_{12}H_{14}O$. D_{20}^{20} 1,012, $n_D^{20} = 1,5513$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,02$, für $\gamma - \alpha = +54\%$. — *3,4,6-Trimethyl- α -chromen*, $C_{12}H_{14}O$. D_{20}^{20} 1,029, $n_D^{20} = 1,5575$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,78$, für $\gamma - \alpha = +47\%$. (LIEBIGS Ann. 422 133—59. 11/1. 1921. [9/5. 1920.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Gawalowski, *Silberprotein*. Der Vf. weist auf seine Veröffentlichung aus dem Jahre 1875 (Pharm. Zentralhalle 16. 321) hin, worin ein *Silberalbuminat* beschrieben wurde, dessen Analyse die Formel $C_{88}H_{140}N_{20}O_{30}S$ für das an Ag gebundene Protein ergab. Außerdem werden die von O. LOCIO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2707) beschriebenen Silberweißerbb. erwähnt. (Österr. Chem.-Ztg. 24. 17. 1/2. RAITZ.)

JUNG.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Ludwig Paul, *Über flüssige Harzseifenkrystalle*. Vf. behandelt in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (vgl. Seifenfabrikant 39. 30ff.; C. 1919. IV. 667) weiter seine Anschauungen über die kolloide Natur des Kolophoniums und die dabei beobachteten Erscheinungen an den fl. Krystallen der Harzseifen. Die umfangreiche experimentelle Arbeit läßt sich in einem Referat nicht wiedergeben, muß demnach im Original eingesehen werden. Vf. kommt aber zu folgenden allgemeinen Schlüssen auf Grund seiner Ergebnisse: 1. Bei den Harzsubstanzen handelt es sich um zweierlei, einmal um die wasserfreien, sogenannten absol. Harzsäuren, und ferner um einen, deren eigentliche Natur verschleiern, kolloiden Zustand, der in bezug auf das dabei durch Haftfähigkeit gebundene, bzw. kolloidisch zerteilte W., durch eine kolloide Konst. ausgedrückt wird. — 2. Alle bisher an Kolophoniumsubstanzen beobachteten Veränderungen beziehen sich ausnahmslos auf eine Störung dieses durch den Begriff der kolloiden Konst. ausgedrückten Verhältnisses. — 3. Die absol. Kolophoniumsubstanzen sind γ - und α -Abietinsäure; β -Abietinsäure wurde bisher nicht erhalten u. wird auch nach der sich von der α - u. γ -Pininsäure scharf abhebenden β -Pininsäure überhaupt nicht existieren. Diese sind sehr widerstandsfähig und noch bei etwa 350° unzersetzlich. — 4. Es genügen aber schon mehrere Tage, um die mit dem kolloidischen Schleier versehenen absol. Substanzen zu zersetzen, die γ -Abietinsäure in die α -Form umzuwandeln, was sich nach Entfernung des kolloidischen Schleiers durch Dest. ihrer Lsg. in PÄe. erkennen läßt. — 5. Durch die Aufnahme kolloidisch zerteilten W. werden die Eigenschaften und damit die Natur der absol. Harzsubstanzen verschleiert. — 6. Aus der γ -, α und der hypothetischen β -Abietinsäure wird γ -, α - und β -Pininsäure, an denen die überaus heftige und energische Wrkg. (nach Art einer Funktion) des kolloidischen Schleiers verfolgt werden kann. Die dadurch erfolgte Änderung der kolloiden Konst. (Funktionswrkg.) läßt sich durch die B. fl. Krystalle der Natronharzseifen verfolgen und feststellen. — 7. Es ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden, daß die durch Einw. anderer Substanzen, im Gegensatz zu der selbständig eintretenden Umlagerung, also durch kochende Sodalg., A., alkoh. Bleiacetatlsg. eintretenden Substanzveränderungen auch zu einer Umwandlung der diesen zugrunde liegenden absol. Harzsubstanzen geführt hat. — 8. Nach alledem charakterisieren sich die Harzsubstanzen als in der Mittelstellung befindliche, den Übergang von den anorganischen Kolloiden zu den

Biokolloiden vermittelnde Körper. Die anorganischen Kolloide sind nur kolloidische Erscheinungen; die gelatinösen Fällungen der Metallsalze durch Alkali, ferner die aus einer alkal. Lsg. von Kieselsäure durch HCl fällbare gelatinöse und W. enthaltende Kieselsäure (Gel) sind wie die β Pininsäure durch Aufnahme kolloidisch zerteilten W. seitens ihrer absol. Substanzen (Metalloxyde, kristallisierte Kieselsäure) entstanden, die erst durch Kochen ihre gelatinöse Natur verlieren u. wirkliche Hydrate werden. Danach folgen als Übergang die mit selbsttätiger Umlagerungsfähigkeit versehenen Harzsubstanzen, deren gelatinöse NH_3 -Harzseifen sowohl, wie auf Grund von Quellungserscheinungen entstandenen fl. Krystalle der Na-Harzseifen, den Übergang zu den Biokolloiden bilden. — 9. Die von der Kolloidchemie bisher als einzige theoretische Unterlage gebotene Zerteilung an sich oder mit dem Dispersitätsmittel der Substanz genügt ebensowenig, den Begriff der kolloiden Konst. zu erklären, wie die molekular konstitutionelle Theorie der Materie selbst, unter Berücksichtigung der Ausnahmestellung des C-Atoms, um die auf der Annahme einer ganz besonderen Konst. des den Bzl.-Kern bildenden aromatischen Körpers zu erklären. — 10. Die kolloide Konst., deren Begriff durch die Harzsubstanzen realisiert ist, setzt ein als Funktionswrkg. ausdrückbares Verhältnis zwischen absol. u. kolloidisch unter Aufnahme von W. zerteilter, die Eigenschaften der ersteren verdeckender Substanz voraus (kolloidischer Schleier). — 11. Die Quellungserscheinungen sind eine von der kolloiden Konst. durchaus verschiedene, wenn auch durch diese bedingte Erscheinung. — 12. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine Reihe von Biokolloiden absol. Substanzen zugrunde liegen, deren Existenzmöglichkeit vielleicht durch das Studium der Störungen der kolloiden Konst. eine Unterlage erhält. — 13. Es ist vorstellbar, daß bei den in ihrer kolloidischen Natur am höchsten stehenden Plasmakolloiden an der Stelle der absol. Substanz die Lebensenergie selbst getreten ist, was durch die auf das Höchstmaß eingestellte kolloide Konst. ebenso verschleiert wird, wie die mit bestimmten kolloidischen Kräften versehene γ -Abietinsäure durch die γ -Pininsäure. (Seifenfabrikant 40. 425—28. 14/7. 455—58. 28/7. 469—72. 4/8. 503—7. 18/8. 521. 25/8. 550—51. 8/9. 584—85. 22/9. 1920. Darmstadt.) FONROBERT.

Pierre Dangeard, *Über das Metachromin und die Tanninverbindungen der Vakuolen*. Die Jugendformen des Vakuolensystems der Pilze und Phanerogamen, *Vacuom* genannt, enthalten „Metachromin“, dem sie ihre vitale Färbung verdanken. Sie haben das Aussehen eines Chondrioms, unterscheiden sich aber von diesem durch ihre Entw., da sie während aller Umwandlungen zu dem Vakuolensystem gehören. Die Imprägnierung mit Tannin ist nur eine wichtige Etappe in dieser Umwandlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1016—19. 22/11. 1920.*) ARON.

Chronologische Tabellen zur Pharmakochemie der letzten 100 Jahre. Chronologische Übersicht über die Fortschritte der Alkaloidchemie von 1817—1915. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 58. 349—52. 8/7. 375—79. 22/7. 1920.) MANZ.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Rosenthaler, *Beiträge zur Blausäurefrage*. 5. Die Treubschen Hypothesen (4. Mitteilung, vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 58. 17; C. 1920. I. 338). Nach den von TREUB aufgestellten Hypothesen über die Rolle der HCN im Pflanzenkörper ist die HCN das erste erkennbare Prod. der N-Assimilation, sie entsteht aus Kohlenhydraten u. Nitraten u. stellt einen Eiweißbaustoff dar. Gegen die Richtigkeit der ersten Annahme, welche eine B. der HCN aus einfachen Stoffen wie Ammoniumformiat, Formaldoxim, Formamid voraussetzt, die aber im Pflanzenkörper nicht nachgewiesen sind, spricht der mangelnde Nachweis der HCN in allen Pflanzen, für dessen Mißlingen zwingende Erklärungen nicht gefunden sind. Vielmehr tritt die HCN auch als Abbauprod., z. B. bei der photochemischen Zers. einer Lsg. von KNO_3 und

Citronensäure bei Ggw. von Ferrisalz, auf. Diese Auffassung findet eine Stütze in dem Auftreten der HCN bei der Oxydation von Aminosäuren, welche z. B. in theoretisch möglicher Weise vom Phenylalanin, über Phenyläthylamin u. Phenyl-essigsäurenitril zum Benzaldehydecyanhydrin oder ähnlichen wichtigen natürlichen Blausäureglykosiden führt. Die nach verschiedenen, rein chemischen u. biochemischen Vorgängen wahrscheinliche B. der HCN aus Kohlenhydraten u. Nitraten entbehrt noch eines strengen Beweises, wodurch insbesondere die vorhergehende Umwandlung der Nitrate in NH_3 ausgeschlossen wird. Eine Beteiligung der HCN an dem Aufbau des Eiweißes ist nach dem Hinfälligwerden der Annahme eines Blausäurekernes im Eiweiß nach PFLÜGER und GAUTIER nur mehr in der Richtung denkbar, daß Nucleoproteide und Nucleinsäuren Pyrimidin- oder Purinderivv. enthalten, deren Synthese mit Hilfe des Aminomalonitrils nicht ausgeschlossen ist, oder daß die B. von Aminosäuren aus Aldehyden und HCN entsprechend der STRECKERschen Rk. erfolgt, eine Annahme, deren Wahrscheinlichkeit infolge des Mangels der notwendigen Aldehyde in der Pflanze u. des Energieverlustes für die Red. der Nitrate zu HCN und NH_3 nicht gegeben ist. Die bisher bekannten Tatsachen sind nicht genügend, die TREUBSchen Hypothesen zu widerlegen oder zu beweisen, lassen es jedoch als wahrscheinlich gelten, daß die biochemische Rolle der HCN nicht in allen Fällen die gleiche ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 58. 137 bis 142. 11/3. 1920. Bern.)

MANZ.

L. Rosenthaler, *Beiträge zur Blausäurefrage*. 6. Mitteilung. *Über den Blausäuregehalt der Kirschlorbeerblätter* (5. Mitteilung, vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 58. 137; vorst. Ref.). Während der Zeit, in der die Blätter in der Entw. begriffen sind, zeigen die jüngsten unentwickelten Blätter den höchsten Gehalt an HCN; im späteren Verlaufe des Wachstums sind die Unterschiede nicht mehr so ausgeprägt. Die beiden Blatthälften haben annähernd den gleichen Blausäuregehalt, dagegen ist der Mittelnerv in der Regel, am stärksten bei jungen Blättern, reicher an HCN als das Blattgewebe. Der äußere u. innere Teil der Blatthälfte ist nicht merklich verschieden, in gleicher Weise scheint sich auch der obere und untere Teil des Blattgewebes zu verhalten. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 10—13. 6/1. 22—26. 13/1. Bern.)

MANZ.

E. Kayser, *Einfluß des farbigen Lichtes auf einen Stickstoffbacillus*. *Azobacter agilis* bildet am meisten N im gelben und grünen Licht und zerstört am meisten Mannit. Das Wachstum ist zugleich am intensivsten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 969—71. 15/11.* 1920.)

MÜLLER.

Walter Hecht, *Das Graukeilphotometer im Dienste der Pflanzenkultur*. Eine neue Methode zur kontinuierlichen Messung der Lichtintensität. Das Graukeilphotometer besteht aus einem Rahmen, in dem ein Streifen lichtempfindliches Papier, eine Millimeterskala auf Celluloid und ein Keil übereinander zu liegen kommen. Als Maß der Beleuchtung dient der letzte noch sichtbare Millimeterstrich auf dem belichteten Papier. Die Keile werden durch eine auf Spiegelglas keilförmig aufgegossene Tuschglyceringelatineschicht gebildet. Mit dem Photometer bestimmt Vf. unter gleichzeitigen Vergleichsmessungen mit dem nicht näher beschriebenen Normalfarbenphotometer von v. WIESNER den „Lichtgenuß“ von Pflanzen unter den verschiedensten Verhältnissen, im Freien, in Zimmern mit verschiedener Orientierung, in Gewächshäusern und im Mistbeet. Als „Lichtgenuß“ wird das Verhältnis des „der Pflanze zuströmenden Lichtes zum Gesamtlicht“ bezeichnet. (Wien. Ber. 127 [2a]. 2283—2345. 1918.)

HELMUTH SCHERING.*

F. Dublet, *Gehirter Fall von experimenteller Tuberkulose*. Glycerinextrakte aus Raupen vermischt mit solchen aus dem Hepatopankreas von Schnecken liefern starke Lipasen; Tuberkelbacillenkulturen zugesetzt, hemmen sie das Wachstum der Kolonien, ohne aber die Vitalität der Bacillen zu vernichten. Durch subcutane

Einspritzung dieser Glycerinextrakte ist es gelungen, mit Tuberkelbacillen infizierte Meerschweinchen mehr als 6 Monate am Leben zu erhalten, während gleichartig infizierte Kontrolltiere zugrunde gingen. Durch 4—8 Wochen lange Vorbehandlung mit subcutanen Injektionen der Glycerinextrakte konnten Meerschweinchen gegen eine folgende Infektion mit Tuberkelbazillen geschützt werden. (C. r. soc. de biologie 84. 111—12. 22/1.*)

ARON.

Harper F. Zoller und W. Mansfield Clark, *Die Bildung flüchtiger Fettsäuren durch Bakterien der Dysenteriegruppe*. Verschiedene Dysenteriebakterien, sowohl Shiga wie andere, bilden acrob auf 1% Glucosepepton Essigsäure und Ameisensäure, und zwar stets in einem etwa konst. Verhältnis, dagegen fehlen Propionsäure und Buttersäure. Auf Pepton allein ohne Glucose werden bei Luftzutritt ebenfalls reichliche Mengen flüchtiger Fettsäuren gebildet, Ameisensäure fehlt aber, dagegen findet sich Propionsäure. Die Rk. des Mediums wird, wie colorimetrische p_{H} -Bestst. zeigen, alkalischer. Bei Luftabschluß u. nach Auspumpen der Luft bilden die Bakterien in den zuckerfreien Medien wieder Ameisensäure und daneben etwas Buttersäure, die Rk. wird saurer; in den zuckerhaltigen Nährböden unterscheiden sich die Gärungsvorgänge bei Luftabschluß nicht von denen bei Ggw. von Luft. — Die große Menge von Ameisensäure, welche die Dysenteriebakterien bilden, kann bei den Störungen, die sie im Verdauungskanal hervorrufen, eine bedeutende Rolle spielen. Journ. Gen. Phys. 3. 325—30. 20/1. [11/10. 1920] Washington, Agrikultur Dept.) AR.

Uhlenhuth und Zuelzer, *Zur Epidemiologie der Weilschen Krankheit — zugleich ein Beitrag zur Frage der freilebenden Spirochäten (icterogenesähnliche und andere)*. Spirochäten vom Icterogenestypus, als *Sp. pseudoicterogenes (aquatilis)* bezeichnet, wurden in ziemlicher Verbreitung im W. verschiedenster Provenienz und chemischer Zus. gefunden, u. a. in der stark salzhaltigen (4,5%) Soolquelle von Artern, einer Schwefelquelle, nicht aber in sehr stark verunreinigten, stinkenden Abwässern, wo die Fäulnis noch nicht zu einem gewissen Abschluß gekommen war. Sie sind im Dunkelfeld von der echten *Sp. icterogenes* im allgemeinen nicht zu unterscheiden. (Auch zahlreiche andere Spirochätenformen finden sich in den Wässern.) Jedenfalls ist aber *Sp. pseudoicterogenes* bzgl. des Nährsubstrates viel weniger anspruchsvoll als die echte u. pathologisch, immunisatorisch u. serologisch nicht damit identifizierbar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. Beiheft. 141—54. 1 Tafel. 28/2. 1921. [10/9.* 1920.]

SPIEGEL.

W. Grimmer und B. Wiemann, *Beiträge zur Mikrochemie der Mikroorganismen*. I. Mitteilung. *Zur Biochemie des Bacillus mesentericus vulgatus*. Es sollte die Kenntnis der von diesem Bacillus im Nährsubstrate erzeugten Zerss. erweitert und versucht werden, neben primären auch sekundäre Spaltungsstoffe zu fassen. Die Ergebnisse sind: Der untersuchte Bacillus besitzt ein proteolytisches Enzym, das bei sehr schwach saurer Rk. Casein bis zu den einfachsten Bausteinen abbaut. Ggw. von Milchzucker im Nährsubstrat scheint die Tiefe des Abbaues ungünstig zu beeinflussen. Das Verhältnis des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N zu dem der Aminosäuren war 1:2. An primären Spaltungsprodd. wurden festgestellt in der milchzuckerfreien Lsg.: Alanin, Valin, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Prolin, Arginin, Lysin, Histidin, Tryptophan, vielleicht auch Phenylalanin; an sekundären Abbauprodd. in milchzuckerfreier Lsg.: Putrescin, Cadaverin, Tryptamin, Tyrosol u. NH_3 , vielleicht *p*-Oxybenzoesäure. (Forsch. auf d. Geb. d. Milchwirtsch. u. d. Molkereiwes. 1. 2—18. Januar. Königsberg. Vers.-Molkerei des Landw. Inst. d. Univ. u. Vers.-Stat. für Molkereiwesen.)

RÜHLE.

Constantino Gorini, *Weitere Studien über die Biologie der Milchsäurebakterien*. Zusammenstellung der Hauptergebnisse seiner während des Krieges fortgesetzten Unterss. hierüber, betreffend das säureproteolytische Vermögen, die Bakterienflora

des Euters, die Widerstandsfähigkeit der Milchsäurebakterien gegen die Wärme, fadenziehende Eigenschaften im jugendlichen Zustande, sporenbildende Milchsäurebakterien und die Anwendung von Milchsäurebakterien bei der Käse- und Sauerfütterbereitung. (Vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. II. 223; C. 1918. I. 1169 und Staz. sperim. agrar. ital. 51. 199; C. 1918. II. 984.) (Forsch. auf d. Geb. d. Milchwirtsch. u. d. Molkereiwes. 1. 18—24. Januar. Mailand, Bakt. Lab. a. d. kgl. landw. Hochschule.) RÜHLE.

St. Plasaj und E. Příbram, *Über die Eigenbewegung und Begeißelung der Bakterien der hämorrhagischen Septikämie und des B. pseudotuberculosis rodentium* (Preiß) L. et N. Vf. weisen nach, daß unter den Stämmen, die als Vertreter des *B. septicaemiae haemorrhagicae* gelten, die Zahl der Begeißelten größer ist, als die der anderen. Charakteristisch ist Oligotrichie. Im allgemeinen geht mit Geißellosigkeit oder Monotrichie Negativität der Traubenzuckervergärung, der Indolbildung und der Milchveränderung einher. — Bei *B. pseudotuberculosis rodentium* gelang der Nachw. von Geißeln, nur je einer, bei einzelnen Individuen von 3 unter 7 Stämmen, während andere nur körnig zerfallene Andeutungen erkennen ließen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. Beiheft. 113—17. 28/2. 1921. [10/9.* 1920.] Agram. Wien.) SPIEGEL.

E. Příbram und St. Plasaj, *Zur Systematik der Bakterien der hämorrhagischen Septikämie*. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. Beiheft. 113; vorst. Ref.) Unter Berücksichtigung verschiedener wichtiger Eigenschaften, auch der Begeißelung, gelangen Vf. zu folgender Einteilung. I. *B. septicaemiae haemorrhagicae* (*B. bipolaria*): 1. *B. multosepticum* mit den Typen α , β und γ . — 2. *B. pestis*. — 3. *B. pseudopestis* (*pseudotuberculosis rodentium*). — 4. *B. parapestis* Fornet. — II. *B. albuminophila* (*B. felis* Fiocca, *B. pneumoniae equi* Poels, Kurzstäbchen aus Grippepneumonien. — III. *B. haemoglobinophila* (*B. influenzae*, *B. tussis cono*. Bordet). — I β bildet gleichzeitig einen kontinuierlichen Übergang zur Gruppe des *B. paratyphi* B. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. Beiheft. 117—20. 28/2. 1921. [10/9.* 1920.] Wien. Agram.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

A. Damiens, *Über das normalerweise in den Geweben vorkommende Brom und Chlor*. Br findet sich spurenweise in allen tierischen Organen und Exkreten. Das Verhältnis Br:Cl ist ziemlich konstant: Rind 0,00123, Hund 0,00184—0,00156, Mensch 0,00113—0,00145. Methodischer Fehler für Br 10—50% des Wertes. Die Schilddrüse enthält nicht besonders viel Br. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 930 bis 933. 8/11.* 1920. Paris.) MÜLLER.

Felix Haurowitz, *Untersuchungen des Fetts der Gonaden von Rhizostoma Cuvieri*. Zur Darst. des Fettes wurden die Gonaden vom Gallertgewebe möglichst befreit, mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt, das abgeschiedene W. abgegossen, der Rückstand mit 96%ig. A. verrührt, die Lsg. abgegossen, mit A. u. dann mit Ä. extrahiert. Die alkoh. u. äth. Lsgg. hinterließen einen braunen öligen Rückstand, der in Ä. aufgenommen wurde. Der Ä.-Rückstand ist ein braunes, zähes, tranig u. stechend riechendes Öl, das sich beim Stehen in 2 Schichten trennt. D.^{17,5} 0,9606, SZ. 52,2, VZ. 90,7, HEHNERSche Zahl 83,7, J-Zahl 110,4, REICHERT-MEISSLache Zahl für 5 g 2,6, Neutralisationszahl der in W. l. Säuren für 5 g 60,0, 0,542% N, 0,335% P, 2,87% Cl. Br, J, S abwesend. Gesamtmenge des Unverseifbaren 2,9%, Cholesterin u. Cetylalkohol enthaltend, 36% gesättigte, 64% ungesättigte Fettsäuren: Ameisen-, Capryl-, Myristin-, Palmitin- u. Linolensäure. Stearin- u. Ölsäure abwesend. Phosphatide konnten nicht isoliert werden, jedoch Cholin, Trimethylamin, freie u. gebundene H_2PO_4 . Das Trimethylamin findet sich als Chlorhydrat im Fett. Der

Farbstoff des Fettes ist ein Lutein. Der charakteristische Riechstoff zers. sich bei der Verseifung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 28—37. 15/12. [5/11.] 1920. Prag, med. chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

B. Turro, Extraktion der Zellfermente. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 60; C. 1921. I. 692.) Um die Zellfermente des Fleisches darzustellen, benutzt man am besten frisches Hammelfleisch; es wird mit Aceton behandelt, getrocknet und gepulvert. 1 g des Pulvers wird mit 20 ccm Salzwasser und 40 Tropfen Chlf. behandelt. Der auf diese Weise gewonnene Extrakt wirkt viel stärker bakteriolytisch als ein analog mit NaF statt Chlf. hergestellter. Die amylolytische Wrkg. ist bei beiden Extrakten die gleiche. Die Bakteriolytine sind nicht besondere Fermente zu dem Zweck, den Organismus gegen die mikrobielle Invasion zu verteidigen, sondern die gleichen hydrolytischen Fermente, über welche der Organismus auch sonst n. verfügt, um parenteral eingeführte Fremdkörper zu verdauen. (C. r. soc. de biologie 84. 290—91. 12/2. Barzelona, Städt. Lab.) ARON.

F. Battelli und L. Stern, Zu den Bemerkungen des Herrn Abelous über die Natur der oxydierenden und reduzierenden Fermente. (Vgl. ABELOUS C. r. soc. de biologie 84. 7. C. 1921. I. 541.) Aus den früheren Arbeiten ABELOUS' und seiner Mitarbeiter ist die Identität der reduzierenden und oxydierenden Fermente nicht hervorgegangen. (C. r. soc. de biologie 84. 102—3. 22/1. Genf, Physiol. Univ. Inst.) ARON.

Vernon K. Krieble und Walter A. Wieland, Die Eigenschaften der Oxy-nitrilase. Bei der Einw. von HCN auf Benzaldehyd entsteht in Ggw. von Oxy-nitrilase aus Pfirsichblättern (KRIEBLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1643; C. 1913. II. 1883), neben dem in spontaner Rk. gebildeten *d,l*-Mandelsäurenitril, *d*-Mandelsäurenitril. Zur Ermittlung des Ergebnisses eines Vers. wurde die noch freie HCN mit AgNO₃ in Ggw. von HNO₃, die die Rk. zum Stillstand bringt, bestimmt, während die Menge des akt. Nitrils nach 4-stdg. Hydrolyse mit konz. HCl bei 65° auf dem Drehungsvermögen der Mandelsäure gefunden wurde. Es ergab sich, daß bei 0° die enzymatische, bei 35° die spontane Rk. die größere Geschwindigkeit hat. ROSENTHALERS (Biochem. Ztschr. 50. 490; C. 1913. II. 56) Beobachtung, daß das Drehungsvermögen des Nitrils zu einem Maximum ansteigt und dann wieder abnimmt, erklärt sich daraus, daß in dem vom Enzym katalysierten Gleichgewicht ebenso viel Molekeln *d*-Nitril gebildet wie dissoziiert werden, während im spontanen Gleichgewicht gleichviel *d*- und *l*-Molekeln gebildet, *d*- und *l*-Nitrilmolekeln aber im Verhältnis ihrer gerade vorliegenden Mengen dissoziiert werden. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Rkk. hängt sehr stark von [H⁺] ab. In völlig neutraler Lsg. verläuft die spontane Rk. fast momentan; durch wachsende [H⁺] wird sie zurückgedrängt. Das Enzym erreicht bei [H⁺] = 10⁻⁵—10⁻⁶ seine größte Wrkg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 164—75. Jan. 1921. [12/8. 1920.] Hartford, Conn. MC GILL Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Bruno Bardach, Über das Wesen der Vitamine und ihre Beziehungen zu den Fetten. Es wird eine kurze Übersicht über Bedeutung, Eigenschaften, Einteilung und Verh. der Vitamine gegeben. (Öl- u. Fettind. 2. 208. 1/6. 232—33. 15/6. 1920.) A. MEYER.

E. P. Häussler, Über die Vitaminfrage. Ausführliche Übersicht über den derzeitigen Stand der Vitaminfrage. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 58. 621—26. 2/12. 634—40. 9/12. 655—58. 16/12. 1920.) MANZ.

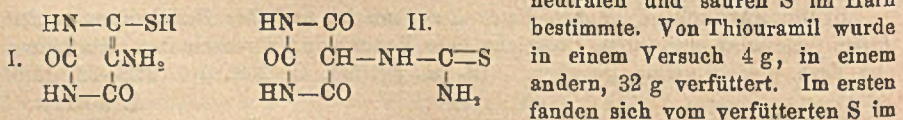
W. Storm van Leeuwen und J. W. Le Heux, Die Beziehung zwischen Wirkung und Konzentration verschiedener Arzneimittel. Es gibt 3 Fälle der Beziehung

zwischen Wrkg. und Konz. bei Giften: 1. direkte Proportionalität, geradliniger Anstieg der Kurve, wenn Abszisse die Konz. und Ordinate die Wrkg. ist. 2. Anfangs schneller Anstieg, dann langsames Steigen, endlich asymptotischer Verlauf. 3. Umgekehrt wie 2. Krümmung nach unten. Fall 1.: Narkose von Ä., CHCl_3 , Chloralhydrat, Urethan, MgSO_4 . Fall 2.: Alkaloide und Imidazolyläthylamin am Uterus, am Darm, Nicotin. bei dekapierteter Katze auf Blutdruck, Morphin auf Reflexerregbarkeit beim Kaninchen. 1. wird durch die Temp. stark, 2. wenig beeinflusst. Bei 2. dürfte Adsorption die Ursache des langsamen Anstiegs sein. (Archives néerland. d. Phys. de l'homme et des animaux 5. 142—44. 1/12. 1920. [20/12.* 1917.] Amsterdam.)
MÜLLER.

R. G. Fargher, *Die Rolle des Antimons in der tropischen Medizin*. Nach einem Überblick über die Entw. der Verwendung des Antimons in der Medizin erörtert Vf. den gegenwärtigen Stand der Frage, insbesondere nach der Wirksamkeit organischer Sb-Zubereitungen in der Chemotherapie von Tropenkrankheiten. Es zeigt sich, daß die geringere Beständigkeit der Sb-Zubereitungen im Vergleiche mit denen von As auch eine geringere Wirksamkeit jener im Vergleiche mit diesen bedingt, daß aber nun nicht von vornherein angenommen zu werden braucht, daß die weitere Beschäftigung mit Sb-haltigen Heilmitteln nicht doch noch zu wertvollen Ergebnissen führen könne. (Journ. Soc. Chem. Ind. 39. B. 333—34. 15/10. 1920.)
RÜHLE.

A. W. Weinhausen, *Beiträge zur Muscarinfrage*. II. Mittlg. (I. Mittlg. Ztschr. f. physiol. Ch. 105. 249; C. 1919. II. 677; vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1670—78; C. 1920. III. 819) nachzutragen ist folgendes: Bei der Behandlung von Cholinplatinchlorid mit HNO_3 nach SCHMIEDEBERG u. HARNACK entsteht meistens als Hauptprod. das PtCl_4 -Salz des Salpetrigsäureesters des Cholins. Dieses entsteht auch in geringer Ausbeute bei der Einw. von N_2O_5 auf Cholin. Es bewirkt in einer Menge, die 0,8 mg des Chlorhydrates entspricht an 38 g Frosch in 13 Minuten diastolischen Herzstillstand. Neben dem Salpetrigsäureester entstehen je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen Nebenprod., u. a. auch Nitrooxyäthylidimethylamin. Dieses zeigt in Dosen von 1—6 mg keine Herzwrgk. Der gleichfalls als Nebenprod. entstehende Salpetrigsäureester des Aminoäthylalkohols verursacht in wiederholten Gaben von je 1 mg Verlangsamung des Herzschlages. Nachträglich gegebener Cholinsalpetrigsäureester verursacht dann weitere Verlangsamung, jedoch keinen Stillstand. Das Auftreten von unwirksamen u. gegenüber dem Cholinsalpetrigsäureester antagonistisch wirkenden Nebenprod. bei der Behandlung des Cholins mit HNO_3 erklärt die wechselnde pharmakologische Aktivität des sogen. künstlichen Muscarins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 13—28. 15/12. [5/11.] 1920. Zürich, agrilkulturchem. Lab. der eidgenöss. techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

R. Freise, *Über das Verhalten einiger schwefelhaltiger Pyrimidinderivate im Tierkörper*. Vf. untersuchte an Hunden das Schicksal des Thiouramils (I) und der Thioseudoharnsäure (II), indem er nach Verfütterung der Substanzen, den N, den



Harn wieder 53,1%, davon als neutral-S 51,9%, als H_2SO_4 , 48,1%. Im zweiten, 81% des verfütterten N, 41,65% des S davon als neutral S 59,59%, als H_2SO_4 40,41%. Von Thioseudoharnsäure (II.) wurden 15 g als NH_4 -Salz verabreicht, 15,1% des verabfolgten N u 36,1% des S konnten im Harn nachgewiesen werden. Von letzterem 14% als neutral S und 86% als H_2SO_4 . Sowohl der Thiouramil-

wie der Thiopseudoharnsäureharn geben positive Murexidrk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 45—52. 15/12. [15/11.] 1920. Berlin, physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

P. Nolf, *Die Seekrankheit*. Schwindelgefühl ist nicht die Hauptsache, sondern eine Vagusreizung, die nach Ansicht des Vfs. durch *Atropin* prophylaktisch verhindert werden kann. (1 mg vor Abfahrt, dann 2 mal 0,5 mg.) (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 44—47. 30/1. Lüttich.) MÜLLER.

G. Bertrand, *Beobachtungen über „lacrymogene“ Stoffe und die Messung ihrer Wirksamkeit*. Bei minimal wirksamen Konz. ist auch die Dauer der Einw. von Augen- oder Nasenschleimhaut reizenden Stoffen von Bedeutung. Die Reizung tritt dabei in Intervallen auf. Chlorpikrin wirkt fast plötzlich, Monochloracetone langsamer mit Incubationszeit, dabei ist dieses noch leichter l. als jenes. Das zweite ist bei 30 Sekunden Beobachtung $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$, bei 3 Minuten doppelt so wirksam wie das erste. Die Reizbarkeit der Bindehaut ist am Vormittag stärker als am Nachmittag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 965—67. 15/11.* 1920. Paris.) MÜ.

A. Damiens, *Über die toxikologische Untersuchung von toxischen Bromverbindungen*. Nach Vergiftung mit Brombenzol, Bromacetone, Brommethyläthylacetone, usw. findet sich in den Organen verschiedener Tiere erheblich mehr Br als in der Norm. Bei einigen Hundert nach der Einatmung giftiger Gase gestorbener Menschen fand sich stets in den Organen neben Cl auch Br, und zwar im Mittel auf 100 g Organ etwa 0,3 mg Br bei einem Gehalt von 260 mg Cl. Bei der Vergiftung mit giftigen Cl-Verbb., wie COCl_2 , Chlorpikrinsäure usw. nimmt der Cl-Gehalt der menschlichen Organe ebenfalls zu, doch läßt sich nicht entscheiden, ob diese Zunahme auf Absorption des gasförmigen Cl oder Vermehrung der Cl-haltigen Körperfl. in den Organen zurückzuführen ist. (C. r. de l'Acad. des Sciences 171. 1021—23. 22/11.* 1920.) ARON.

A. van Ravenswaay, *Zwei Fälle von Vergiftung durch Samen von *Datura stramonii**. Zwei Knaben waren infolge Genusses dieser Samen erkrankt. Bei der Krankheit konnte ein Konvulsions-, ein Coma- u. ein Maniakalstadium nacheinander unterschieden werden, worauf Heilung erzielt wurde. Morphin zusammen mit Hyoscin scheint als gutes Gegengift zu wirken. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. 298—99. 15/1. 1921. [26/11. 1920.] Boonville, Missouri.) GROSSFELD.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

A. Tzanck, *Ungerinnbarkeit des Blutes in vitro durch Arsenobenzole*. Verschiedene Arsenobenzolverbb. verzögern schon in geringer Konz. die Gerinnbarkeit des Blutes oder heben sie ganz auf. Am wirksamsten sind *Sulfarsenobenzol* und *Novarsenobenzol*, von dem schon 0,01 g auf 100 ccm Blut die Gerinnungszeit auf das Doppelte oder Dreifache verlängert, so daß die Blutkörperchen sich senken, ehe die Gerinnung eintritt, und sich ein zweifarbiger Blutkuchen bildet. — (C. r. soc. de biologie 84. 117. 22/1.* Paris, Abtlg. v. Dr. DARIER.) ARON.

Ch. Flaudin und A. Tzanck, *Gerinnungshemmende Wirkung intravenöser Injektionen von Arsenobenzolen*. (Vgl. A. TZANCK, C. r. soc. de biologie 84. 117; vorst. Ref.) Intravenöse Injektion der Arsenobenzolverbb. in den therapeutisch angewandten Mengen ruft eine erhebliche Verlängerung der Gerinnungszeit des Blutes hervor. Zwischen den injizierten Mengen und der Gerinnungszeit bestehen keine konstanten Beziehungen. Wiederholte Injektionen haben auf die gerinnungshemmende Wrkg. keinen Einfluß. Subcutane Injektionen von Novarsenobenzol und Sulfarsenobenzol wirken auf die Gerinnungszeit des Blutes nicht ein. (C. r. biologie 84. 117—18. 22/1.* Paris, Abt. v. Dr. DARIER.) ARON.

H.-C. Gram, *Volumen der Blutkörperchen und Beziehung dieses Volumens zum Hämoglobin und der Zahl der Zellen*. 0,5 ccm einer 3%, isotonischen, Na-Citrat-

lsg. werden mit 4,5 ccm Venenblut gemischt und $1\frac{1}{2}$ Stde. bei mehr als 3000 Umdrehungen in der Minute zentrifugiert. Das Volumen wird berechnet nach der Formel $\text{Vol.}\% = \frac{P \times 100}{S}$, wobei P den Nd. der Blutkörperchen, S die Blutmenge in ccm bedeutet. Bei n. Männern betrug die Blutkörperchenmenge 41 bis 51 Vol.-%, bei n. Frauen 36—45 Vol.-%. Bei Anämien entspricht einem niedrigen Färbeindex auch ein niedrigerer volumetrischer Index und einem erhöhten Färbeindex ein erhöhter volumetrischer Index. Die pathologischen Werte der Färbeindices sind hauptsächlich bedingt durch die Veränderungen im Volumen der roten Blutkörperchen; bei den einfachen Anämien mit niedrigem Färbeindex ist der Hämoglobingehalt der Volumeinheit der roten Blutkörperchen vermindert, bei den perniziösen Anämien mit hohem Färbeindex übersteigt er die Norm. (C. r. soc. de biologie 84. 151—53. 22/1. 1921. [15/1.* 1920], Kopenhagen, Mediz. Klinik Prof. FABER.) ARON.

Pierre Lemeland, *Analytische Untersuchungen über den Gehalt der bei der Wassermannschen Reaktion verwandten Antigene an Fettkörpern und Lipoiden*. Die Zus. von Antigenen, die nach gleicher Methode aus wahrscheinlich gleichartigem Ausgangsmaterial hergestellt wurden, schwankte erheblich. Das feste Antigen hatte den höchsten Cholesteringehalt; in allen Antigenen fand sich das Cholesterin fast gänzlich in freiem Zustande. Die Menge unverseifbarer, nicht mit Digitonin fällbarer Substanzen ist um so höher in Bezug zu dem Gesamtcholesterin, je schlechter das Antigen. Die Güte eines Antigens wird weniger durch die absol. Menge der darin enthaltenen Lipide als durch die quantitativen Beziehungen zwischen den einzelnen Lipiden bestimmt. (C. r. soc. de biologie 84. 109—10. 22/1.*) ARON.

B. Brinkman, *Phlorhizinglucosurie beim Frosch*. Die überlebende, künstlich durchspülte Froschniere ist für Traubenzucker in physiologischer Menge impermeabel (0,05—0,007%), wenn die Ca-Konz. 0,001—0,002% beträgt. Bei Abweichungen wirkt K antagonistisch. Vf. empfiehlt: NaCl 0,5%, NaHCO₃ 0,285%, KCl 0,02%, CaCl₂ mit 6 aq. 0,03%. Nach Zusatz von 0,004% Phlorhizin läßt die Glomerulushäufung Zucker durch. Injektion von 2 ccm 0,1% subcutan erzeugt eine 1—4 Tage anhaltende Glucosurie (0,16—0,18%) und Hyperglykämie, die im Serum gemessen genau dem Zuckergehalt des Harnes entspricht. Beim Defibrinieren oder Gerinnen verlieren die Erythrocyten ihre Impermeabilität für Glucose und enthalten dann Zucker. Die Phlorhizinglucosurie ist primär durch veränderte Permeabilität im Glomerulus bedingt. 12—24 Stdn. später findet man außerdem gelegentlich mehr Zucker im Harn als im Serum. Ursache noch unklar. (Archives néerland. d. Phys. de l'homme et des animaux 5. 136—40. 1/12. 1920. [20/12.* 1917.] Amsterdam.) Mf.

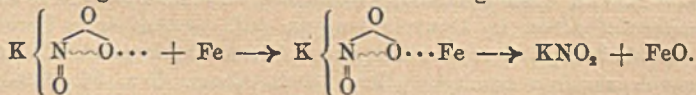
Charles Lebailly, *Erhaltung oder Vernichtung der Virulenz der aphtösen Milch im Verlauf der Manipulationen, welche dem Melken folgen*. Wird die Milch nicht mechanisch gebuttert, sondern läßt man sie sauer werden, so wird das Virus des aphtösen Fiebers in der Buttermilch fast völlig zerstört. Deshalb ist in kleinen Meiereien die Verbreitung des aphtösen Fiebers gering. Mit der Zentralisierung der Milch in großen Meiereien, welche mechanisch buttern und dann die Milch wenig gesäuert verteilen, nahm die Verbreitung des aphtösen Fiebers sehr zu. Das konnte man nicht vorhersehen, ehe man wußte (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 373; C. 1920. III. 939), daß die Milch anscheinend gesunder Kühe im Incubationsstadium hochvirulent ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1029. 22/11.* 1920.) ARON.

B. Anorganische Chemie.

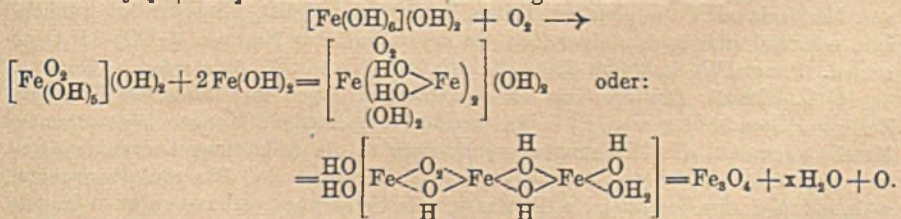
Vorschlag einer Qualitätsbezeichnung für hochprozentiges Wasserstoffsperoxyd. Es wird vorgeschlagen, statt der älteren Bezeichnung 30 Gew.-% = 100 Vol.-% für die Konz. von H_2O_2 , den Gehalt nur in Gew.-% oder Vol.-% anzugeben, so daß die Bezeichnung sich nur auf das H_2O_2 und sein Lösungsmittel, das W., bezieht, ohne das theoretisch entwickelbare Volumen an O_2 zu berücksichtigen. (Österr. Chem.-Ztg. 24. 17. 1/2.) JUNG.

Robert Schwarz, Studien über das Gel der Kieselsäure. Vf. faßt die bisherigen Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Kieselsäure (vgl. SCHWARZ u. LIEDE, Ammoniumsilycat IV. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1509; C. 1921. I. 68) zusammen. (Kolloid-Ztschr. 28. 77—81. Febr. 1921. [9/10. 1920.] Freiburg i. B.) SONN.

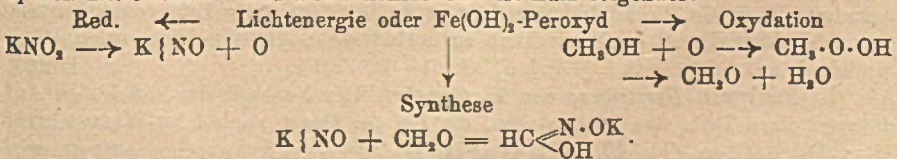
Oskar Baudisch, Zur Kenntnis der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Ferrohydratperoxyds: Reduktion von Alkalinitrat. Die Red. des Nitrats zu Nitriten durch $Fe(OH)_2$ ist lediglich der Mitwirkg. von O zu verdanken. Das $Fe(OH)_2$ im status nascendi wirkt viel stärker reduzierend, und zwar nicht in gel., sondern in fester Form. Metallisches Fe reduziert KNO_3 in der Kälte in Abwesenheit von O glatt zu Nitrit. Vf. stellt dafür folgendes Schema auf:



Die Vorgänge bei der Autoxydation von $Fe(OH)_2$ und die B. von stark magnetischem $Fe_3O_4 + xH_2O$ stellt Vf. im Schema folgendermaßen dar:



Das $Fe(OH)_2$ -Peroxyd ist befähigt, die Nebenvalenzen des Nitratsauerstoffatoms an sich zu ziehen und ist infolge dieser primären lockeren B. imstande, 1 Atom O aus KNO_3 abzuspalten. — $Fe(OH)_2$ -Peroxyd oxydiert Alkohole zu Aldehyden, ferner werden Zucker und Stärke oxydativ abgebaut. Man kann mit dem $Fe(OH)_2$ -Peroxyd in einer und derselben Lsg. Red. und Oxydation vereinigen. Versetzt man eine $FeSO_4$ - und CH_2OH -haltige, wss. Nitritlsg. mit überschüssigem $NaHCO_3$ u. schüttelt mit Luft, so bildet sich in dem Gemisch *Formaldehyd* neben Spuren *Nitromethan*. Das Reduktionsschema ist kurz folgendes:



Erzgänge aus dem Kerngebirge des Harzes in den Zechstein und das Mesozoicum des westlichen Vorlandes ist das Vorkommen epigenetischer Bleierze und anderer Erze am südlichen Harzrande, in der Gegend von Lauterberg, von Wichtigkeit. Von diesem Gesichtspunkte aus werden die technisch nicht mehr bedeutenden, aber wissenschaftlich interessanten Bleiglanz- und Brauneisenstein-VV. am Schachtberge nach älteren Aufzeichnungen besprochen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 187—92. Dez. 1920. Berlin.) BISTER.

D. Organische Chemie.

Hermann Schelenz, *Otto Unverdorben, der Anilinentdecker*. Lebensbeschreibung. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 31—32. 25/1. Cassel.) JUNG.

Harold William Banson, Charles Stanley Gibson und William Jackson Pope, *Die Reaktion zwischen Äthylen und Selenmonochlorid*. Äthylen wird von einer Lsg. von Se_2Cl_2 in trockenem Bzl. unter starker Wärmeentw. u. Abscheidung von Se aufgenommen, wobei β, β' -Dichloräthylselenidchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Se} = (\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2)_2\text{SeCl}_2$, monokline ($a : b : c = 0,6345 : 1 : 0,8389$; $\beta = 75^\circ 50'$; I. E. KNAGGS). Prismen aus Bzl., F. $122,5^\circ$, in sd. Bzl. etwa 10-mal leichter l. als in k., gebildet wird. Beim Einleiten von SO_2 in eine k. wss. Lsg. des Dichlorids erhält man farblose Nadeln aus Bzl., F. $23-25^\circ$, sl. in Bzl., die vielleicht β, β' -Dichloräthylselenid sind. Es ist möglich, daß das Selenid wie das Sulfid (Journ. Chem. Soc. London 117. 271; C. 1920. III. 127) zuerst aus C_2H_4 u. Se_2Cl_2 entsteht, dann aber durch weiteres Se_2Cl_2 in das Dichlorid verwandelt wird. (Journ. Chem. Soc. London 117. 1453—56. Nov. [15/10.] 1920. Cambridge, Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

J. Zifferer, *Die Oxydation der Fettkohlenwasserstoffe zu Fettsäuren*. Zusammenstellung der dieses Problem behandelnden Arbeiten und Schlußfolgerungen daraus. (Öl- u. Fettind. 2. 462—63. 15/11. 488—89. 1/12. 1920.) A. MEYER.

A. Reyhler, *Zusammenfassung einiger Arbeiten über Stärke*. Besprechung einiger im Zeitraum 1904—1915 erschienenen Arbeiten über den Aufbau von natürlich vorkommenden Stärkearten, besonders diejenigen von MAQUENNE (Bull. Soc. Chim. de France 29. 1218; C. 1904. I. 361), ROUX, (Bull. Soc. Chim. de France 33. 723; C. 1905. II. 314), TANRET (Bull. Soc. Chim. de France 17. 83; C. 1915. II. 73), gemachten Veröffentlichungen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 29. 113—18. April 1920.) FÖRSTER.

Franz Fischer und Udo Ehrhardt, *Über die thermische Zersetzung der Phenolate*. I. Es wurden die verschiedensten Phenolate hergestellt und ihre Zers. in der Hitze untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die Phenolate sich sehr verschieden zersetzen, Kalium- und Natriumphenolat nehmen insofern eine Sonderstellung ein, da bei ihnen, wenn sie trocken sind, die Zers. lediglich gasförmige Prodd. entstehen läßt, u. zwar im wesentlichen H_2 , neben wenig CH_4 . Zers. bei $450-500^\circ$. Na-Phenolat im CO_2 -Strom zersetzt, ergibt neben H_2 erheblich CO ; weitere fl. Prodd., die zum Teil in NaOH l.; als unl. bleiben reichlich ziegelrote Flocken, die aus Ä. in Nadeln krystallisieren. — Das von SCHALL (Journ. f. prakt. Ch. 48. 241; C. 93. II. 860) beobachtete Verh. von Na-Phenolat gegen SO_2 wurde bestätigt; H_2 hatte keine Einw. Die Zers. im CO -Strome ergab: geringe Mengen Phenol und Benzol und CH_4 ; Zusammenschmelzen von Na-Phenolat und Na-Formiat und Erhitzen bis zur Rotglut ergab: rötliches fl. Destillat, das mit NaOH gelbliche alkaliunl. Flocken mit Diphenylgeruch gab, neben Benzol; Zusammenschmelzen von Na-Phenolat mit NaOH und Kohle ergab keine bemerkenswerten Mengen Phenol; es destillierte neben W. wenig in Alkali unl., nach Bzl. riechendes Öl. — Li-Phenolat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}$, zers. sich bei 450° ; es entstanden ca. 36% fl. Prodd. neben H_2 , CH_4 , CO und CO_2 ; auffallend ist das Auftreten von CO , und der hohe CO Gehalt der Zersetzungsprodd. — Ca-Phenolat. Das neutrale Salz ergab hauptsächlich Phenol. Das basische, CaOH .

C_6H_5O , zers. sich bei 450° unter B. von ca. 18% fl. Prodd. neben H_2 , CH_4 , CO ; Zers. im CO_2 -Strom ergab glatten Umsatz in $CaCO_3$ und Phenol. — *Ba-Phenolat*, $Ba(C_6H_5O)_2$, zers. sich bei 600° unter B. von wenig fl. Prodd. neben H_2 , CH_4 u. CO B. — *Al-Phenolat*, $Al(C_6H_5O)_3$, zers. sich unterhalb der Rotglut unter B. von ca. 75% fl. Prodd. (Bzl., Phenol, Diphenyläther, Methylendiphenyloxyd, Pyrokresole) neben H_2 und CH_4 . — Die Phenolate von Mg, Zn und Fe konnten nicht hergestellt werden. *Cu-Phenolat*, $Cu(OH)(C_6H_5O)$, durch doppelten Umsatz von Cu-Sulfat und K-Phenolat wurde nicht analysenrein gewonnen; ein Vers. zeigte keine auffälligen Destillationsprodd. — Bei diesen Verss. wurde festgestellt, daß Phenol mit konz. NH_3 in Ggw. von Cu-Mengen durch Luft oxydiert wird. Es entsteht eine tiefschwarze Lsg., die beim Verdunsten dickflüssig wird und in lackähnlichen Überzügen erstarrt. — *Hg-Phenolat* wurde nicht erhalten durch Umsatz von Sublimat- und Kaliumphenolatlg., sondern ein Körper fraglicher Zus. ($HgCl \cdot C_6H_4OH$ oder $Hg_2Cl_2 \cdot C_6H_5OH$). — *Ni-Phenolat*, $Ni(OH) \cdot C_6H_5OH$, aus Ni-Sulfat u. K-Phenolat, zersetzt sich unterhalb Rotglut unter B. von wenig fl. Prodd. neben B. von CO_2 , CO , H_2 , CH_4 . — *Pb Phenolat*, $Pb(OH)C_6H_5O$, aus Bleiacetat und K-Phenolat, zers. sich unterhalb Rotglut unter B. von ca. 24% fl. Prodd. (Phenol, Diphenyloxyd, rotbraunes Öl) neben CO_2 . Das basische Pb-Phenolat gibt etwas über 100° erhitzt eine fadenziehende Schmelze, die beim Abkühlen glasig erstarrt. Aus blauer Lsg. in Bzl. scheidet es sich als klarer heller Lacküberzug aus. — II. Analog oben wurden die Alkali- und Erdalkalikesylate untersucht. *Na-p-kresylat*, C_7H_7ONa , durch Einw. von metall. Na auf p-Kresol oder durch Einw. von NaOH auf p-Kresol; zers. sich zwischen 450 u. 600° , die CH_4 -B. ist größer als beim Phenolat; ebenso bilden sich große Mengen fl. Prodd., die fast ausschließlich aus Kresol bestehen; *Na-m-kresylat* zers. sich analog dem p-Kresylat. — *K-Parakresylat*, zers. sich zwischen 420 und 550° analog dem Na-Phenolat. — Das basische *Ca-Parakresylat*, $Ca(OH)C_7H_7O$, aus CaO wird p-Kresol in Ggw. von W. im Vakuum im H_2 Strom eingedampft, lieferte bei der trockenen Dest. Prodd., die außer Kresol keine bemerkenswerten anderen Körper enthielten. (Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 4. 237—63. Mühlheim-Ruhr. Sep. v. Vf.) PFLÜCKE.

K. v. Auwers, *Weitere Beiträge zur Spektrochemie der Benzolderivate*. 1. Halogenverbindungen. (Bearbeitet von Aldelheid Frühling.) Es ist früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2781; C. 1912. II. 1821) festgestellt worden, daß Cl in aliphatischer Bindung spektrochemisch eine ähnliche Rolle spielt wie ein Alkyl, d. h. wie ein gesättigtes, indifferentes Radikal. Vf. hat jetzt untersucht, welche Rolle Halogen, insbesondere das hier oft mehrwertig auftretende J, in aromatischer Bindung und andererseits die Ortsisomerie bei halogenierten Benzolderiv. spielt. Es ergibt sich, daß auch in den Benzolderiv. Halogene und Alkyle spektrochemisch gleichartig sind. Beide Arten von Substituenten stören die optische Neutralisation der Doppelbindungen und erhöhen dadurch Brechungs- und Zerstreungsvermögen, doch ist die Wrkg. bei den Halogenen geringer als bei den Alkylen. Ebenso sinken meist die Exaltationen der Refraktion, wenn ein Halogen in ein Alkylbenzol eintritt. Nur bei den halogenierten p- und s-Deriv. ist dies, wie zu erwarten, nicht der Fall. Beim Zerstreungsvermögen sind die Unterschiede meist sehr gering. Auch in Benzolderiv. mit einer aktuellen Konjugation verhalten sich die Halogene im wesentlichen wie Alkyle; am Endglied eines konjugierten Systems vermögen sie dessen exaltierende Wrkg. nicht zu steigern, nur die p-Halogenderiv. besitzen höhere Exaltationen als die Stammsubstanzen. Bemerkenswert ist, daß in den aromatischen Säureestern und Aldehyden der Eintritt von Halogen eine Herabminderung der Exaltationen zur Folge haben kann. In erster Linie zeigt sich dies bei den o-Deriv., bei den m-Deriv. nur bei hoher Exaltation der Stammsubstanz. In p-Stellung tritt dagegen Verstärkung ein. Auch