

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 9.
(Wiss. Teil.)

31. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Fleury, *Die Atomgewichte und die Konstitution der organischen Verbindungen von historischen Standpunkte*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 420; C. 1921. III. 253.) Schluß der früheren Ausführungen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 23. 456—63. 1/6.) RICHTER.

J. v. Braun, *Carl Graebe*. Rede, gehalten anlässlich des 80. Geburtstags von CARL GRAEBE zu Frankfurt a. M. am 24. Februar 1921. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 129—32. 5/4. [21/3.]) PFLÜCKE.

Bernard Dyer, *Charles Alexander Cameron* †. Würdigung seiner Tätigkeit als öffentlicher Chemiker. (Analyst 46. 175—76. Mai.) RÜHLE.

C. A. Mitchell, *Alexander Wynter Blyth* †. Lebenslauf und Tätigkeit als öffentlicher Chemiker. (Analyst 46. 177—78. Mai.) RÜHLE.

T. Thornley, *Soren Hoy Blichfeldt* †. Nachruf. (Analyst 46. 178. Mai.) RÜHLE.

W. W. W., *Charles Lapworth*, Nachruf. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 92. XXXI—XL. Juli 1921.) BÖTTGER.

K. Spangenberg, *Einfache Vorrichtung zur Darstellung von beliebigen Krystallstrukturmodellen*. Beschreibung einer Vorr. zum Aufbau von Modellen zur Veranschaulichung von Raumgittern, Punktsystemen und gegebenenfalls auch Raumgruppen mit der Möglichkeit, drei Translationen mit den darstellenden Kugeln auszuführen, wodurch besondere Anschaulichkeit beim Unterricht erstrebt wird. (Zentralblatt. f. Min. u. Geol. 1921. 229—33. 15/4.) SPANGENBERG.

Anton Waßmuth, *Über das Phasenvolumen*. Es wird allgemein nachgewiesen, daß die Proportionalität von Phasenvolumen und Schwingungsdauer, die für ein System in periodischer Bewegung mit einem Freiheitsgrad bekannt ist, auch für mehrere Freiheitsgrade gilt, falls die bedingte Periodizität im Sinne von WEIERSTRASZ und CHARLIER vorliegt. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [II. A.] 128. 1007—27. [10/7. 1919*]) WOHL.

Saul Dushman, *Eine Theorie der chemischen Reaktivität. Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten*. Nach der vom Vf. im einzelnen entwickelten Theorie der einmolekularen *Reaktionsgeschwindigkeiten* ist die Geschwindigkeitskonstante durch die auf die Quantentheorie gegründete Beziehung $k_1 = Q/Nh \cdot e^{-Q/RT}$ gegeben, worin Q die Aktivierungswärme, und h die Quantenkonstante bedeutet, und N und R die übliche Bedeutung haben. Nach TRAUTZ kann die Aktivierungswärme auch aus dem Temp.-Koeffizienten von k_1 nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung berechnet werden. Kombiniert man diese Beziehung mit der Gleichung für Q , so kann man die obige Theorie an Hand experimenteller Daten über die Dissoziation des *Phosgens* (der einzigen nicht katalysierten einmolekularen Rk., deren Geschwindigkeitskonstante gemessen worden ist) nachprüfen. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. TRAUTZ und andere Forscher haben gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante k_2 einer zweimolekularen Rk. in Gasen auf Grund von Überlegungen aus der kinetischen Gastheorie berechnet werden kann. Vf. zeigt, daß diese Theorie im Einklang mit den experimentellen Daten verschiedener Rkk. steht. Da die Gleichgewichtskonstante K jeder Rk. durch den Wert k_1/k_2 gegeben ist, folgt hieraus, daß es für jede homogene Gask. möglich sein muß, die freie Energie aus Daten über die gesamte Rk.

Energie — und umgekehrt — zu berechnen. Diese Theorie führt also zu einer Beziehung, die in gewisser Hinsicht der von NERNST auf Grund seines Wärmetheorems abgeleiteten gleicht. Die Heranziehung der zur Verfügung stehenden Daten über homogene Gasrkk. zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den aus Gleichgewichtskonstanten berechneten Werten der Wärme-Rk. und den tatsächlich beobachteten Gesamtwärmewerten in zahlreichen Fällen befriedigend ist, und daß die für einmolekulare Rk.-Geschwindigkeiten aufgestellte Gleichung zurzeit als annähernd richtig betrachtet werden kann. Vf. mißt seiner Theorie daher grundlegende Bedeutung zu, auch deshalb, weil sie einen weiteren Zusammenhang zwischen der Quantentheorie und chemischen Rkk. zum Ausdruck bringt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 397—433. März 1921. [11/10. 1920.] Schenectady, N. Y. General Electric Co. Research Lab.)

BUGGE.

Richard Lorenz und W. Herz, *Die Regeln der übereinstimmenden Zustände bei geschmolzenen Salzen*. Nach F. M. JAEGER folgen schmelzflüssige Elektrolyte nicht den Regeln der übereinstimmenden Zustände. Vf. beweisen an Hand der sehr sorgsam JAEGERschen Experimentalunterss. (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 101. 1; C. 1918. I. 325), daß die Regeln der übereinstimmenden Zustände auch für geschmolzene Salze gelten. 1. ist auch hier das Verhältnis von $F. = T_1$: $K_p. = T_2$ konstant. Für T_1 setzen Vf. T_2 ein, d. i. nach JAEGER der Punkt, wo ein Salz anfängt, sich merklich zu verflüchtigen, also ein Punkt, der sehr nahe dem T_1 liegt. Sie erhalten $T_1 : T_2 = 0,74$; $T_1 : T_2 = 0,68$. 2. sind auch $d_1 : d_2$ konstant. d_1 wurde nach den JAEGERschen Dichteformeln berechnet, und für $d_1 : d_2$ der Wert 0,855 gefunden, der mit dem theoretischen Quotienten 0,835 vorzüglich übereinstimmt. Hiernach kann an der Gültigkeit der Regeln kaum noch gezweifelt werden.

Die drei übrigen Beziehungen der Regeln der übereinstimmenden Zustände, T_k (kritische Temp.) = $2,273 T_1$; $d_1 : d_0 = 0,826$; $d_1 : d_k = 3,120$ sind für eine ganze Reihe von Salzen errechnet und in Tabellen zusammengestellt. Auch die

Temp. T_k der Salze sind nach der Formel $T_k = \frac{1}{\alpha} + T$ berechnet u. stimmen mit denen aus dem Ausdehnungskoeffizienten α gut überein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 103—10. 17/6. [29/3.] Breslau, phys.-chem. Abt. d. Univ.; Frankfurt a. M., Inst. für phys. Chem. des Univ.)

GERLACH.

Francis William Aston, *Massenspektren und Atomgewichte*. Ein Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft am 7. April 1921. — Nach einem Rückblick auf die älteren Arbeiten über At.-Gew. und Isotopen und anknüpfend an die Arbeiten J. J. THOMSONS über die Ne-Isotopen wird zunächst die Arbeitsweise für die Aufnahme der Massenspektren durch den Kanalstrahlenspektrographen beschrieben. An der Hand der Aufnahmen für Ne, Cl, Ar, Kr, He und H werden die einzelnen Spektrallinien diskutiert, die je nach dem erhaltenen Bild die *Einheitlichkeit der Elemente*, bezw. das *Auftreten der Isotopen* anzeigen. Die Ergebnisse sind schon in einer früheren Arbeit (Philos. Magazine [6] 40. 628; C. 1921. III. 448) mitgeteilt. Am Schlusse des Vortrags werden die verschiedenen Ansichten über die Art des Atomaufbaues diskutiert. (Journ. Chem. Soc. London 119. 677 bis 687. Mai.)

SONN.

Wilhelm Biltz, *Eine Linearbeziehung für gewisse Atomvolumina*. Zwischen den vier Atomgruppen, Edelgase, Alkalimetalle, Halogene und Titan, Zirkon und Cer wird ein streng gültiger Zusammenhang in den Zahlen der *Atomvolumina* gefunden. Diese bilden innerhalb der einzelnen Gruppen Gerade und stehen untereinander in einer linearen Beziehung, die durch die Gleichung: Atomvolumen (des

Elementes) = $a \cdot \text{Atomvolumen (des Edelgases)} + b$, wobei sich die Konstante b bei den Halogenen auf 0 reduziert, ausgedrückt ist. Die Kurve der Halogenatomvolumina schneidet die der Edelgase im Koordinatenanfangspunkt. Die Kurven aller übrigen Atomgruppen stellen geknickte Gerade dar. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 84–90. 17/6. [22/2] Clausthal i. H., Chem. Lab. d. Bergakademie.) GEEL.

H. Labrouste, Molekulare Umwandlungen in dünnen Schichten an der Oberfläche des Wassers. Vf. sucht bei der Ausbreitung dünner Schichten für den F. charakteristische Erscheinungen aufzufinden, die eine molekulare Umwandlung andeuten, etwa eine Änderung in der Größe der bedeckten Wasseroberfläche. In der Tat wird die vom Tripalamin mit dem F. 60° bedeckte Oberfläche kleiner, wenn man das anfänglich h. W. abkühlt. Bzgl. der Beobachtungsmethode kann das Talkumpulver, das man sonst zur Abtrennung des von der Schicht bedeckten Oberflächenanteiles von dem davon freien verwendet, bei der hier in Betracht kommenden hohen Temp. nicht mehr benutzt werden. Vf. arbeitet ein optisches Verf. aus, um Spuren fremder Substanzen auf Wasseroberflächen sichtbar zu machen. Das Verf. ist etwas verschieden, je nachdem es sich um sehr geringe Spuren fremder Substanz oder um eine gesättigte Oberfläche handelt. Schichten von Fremdkörpern üben einen Einfluß auf die Art des Rollens von Wassertröpfchen auf W. aus und können auch dadurch erkannt werden. Nach diesem Verf. lassen sich Oberflächenschichten von Dämpfen wie *A.* und Terebinthenöl erkennen und die Schnelligkeit ihres Verschwindens verfolgen. Die Flüssigkeitshäutchen zerfallen in zwei Klassen, von denen die eine nach kürzerer oder längerer Zeit verschwindet, die andere dagegen beharrt. Zur ersten Klasse gehören *Bzl.*, *Toluol*, *Xylol*, *A.*, *Petroleum*, *Terebinthenöl*. Diese Klasse ist die zahlreichere. Zur zweiten Klasse gehören die Öle wie *Triolein* und *Ölsäure*. Endlich kommen noch unterkühlte Fll. in Betracht, wie *Trilaurin*, *Tribenzoin*, *Salol*, *Benzophenon*. Doch hängt es natürlich von der Temp. ab, ob man es mit eigentlichen oder unterkühlten Fll. zu tun hat. Auch eigentliche feste Körper bilden Schichten. Die leicht verdampfenden oder ll. festen Körper, wie *Campher*, *Benzoessäure*, *Laurinsäure*, *Vanillin* breiten sich rasch aus: die Häutchen verschwinden leicht. Manche feste Körper, wie *Paraffin*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Trimylerin*, *Tripalmin*, *Tristearin*, *Cetylpalmitat*, *Cetylalkohol* bilden leicht monomolekulare Schichten auf dem W., aber nur unter Vermittlung eines Lösungsmittels wie Bzn. Schichtenb. wird auch bei kolloidalen Substanzen, wie *Gummigutt*, *Cyclamine* beobachtet, sowie bei Salzen (*Natriumcarbonat*). Von Substanzen, die unfähig zur Schichtenb. sind, führt Vf. S und Betol an.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die neue Erscheinung der molekularen Umwandlung in derartigen Oberflächenschichten behandelt. Es wird zwischen absol. und relativen Messungen unterschieden. Untersucht wurden in dieser Beziehung vor allem und am genauesten *Trimylerin*, außerdem *Myristinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Cetylalkohol*, *Trilaurin*, *Tripalmin*, *Tristearin*, *Tribenzoin*, *Cetylpalmitat*. Aus dem Verh. der Schichten läßt sich über den fl., bzw. festen Zustand der Schichten entscheiden. Beim *Trimylerin* scheint die molekulare Umwandlung in der Schmelzung einer Modifikation (Vf. bezeichnet sie als β -Modifikation) zu bestehen. Bei tiefen Temp. (18°) ist die Schicht ausgesprochen fest; zwischen 23° und 24° verhält sie sich zwar noch annähernd wie ein fester Körper, aber wie ein ungewöhnlich ausdehnbarer, der mit Erhöhung der Temp. zusehends brüchiger wird. Bei 32° lassen sich fl. Tropfen sammeln. Komprimiert man bei der letzteren Temp. die Schicht bis zu der Dicke, die sie bei 18° hatte, so scheint sie wieder in den festen Zustand überzugehen. Die Umwandlung ist nicht an eine feste Temp. geknüpft, sondern erstreckt sich über ein endliches Temp.-Intervall. Die dem *Trimylerin* chemisch nahestehenden Körper dürften sich ähnlich verhalten, sind aber

bisher noch nicht genau untersucht worden. Undurchsichtiger ist das Verh. der Säuren. (Ann. de Physique [9] 14. 164–238. September-Oktober 1920.) BYK.

Joel H. Hildebrand, *Löslichkeit VI. Thermodynamische Beziehung zwischen Löslichkeit und innerem Druck.* (Vgl. V. Mitt.: HILDEBRAND, BUEHRER, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2213; C. 1921. III. 206.) Vf. zeigte, daß nur solche Fl., die identische Werte für $(\partial P/\partial T)_V$ haben, Lsgg. geben können, die unter allen Umständen, d. h. bei allen Temp., Drucken und Zuss., dem Raoult'schen Gesetz gehorchen. Es wird vorgeschlagen, den inneren Druck als $T(\partial P/\partial T)_V$, einen Ausdruck in der thermodynamischen Zustandsgleichung, zu definieren. In einer Tabelle wird für eine Reihe von Fl. der auf diese Weise berechnete Wert des inneren Druckes mitgeteilt. Da der innere Druck einer Lsg. nicht polarer Fl. wahrscheinlich eine lineare Funktion der als Mol.-Bruch ausgedrückten Zus. ist, erscheint es begründet, anzunehmen, daß die Differenz zwischen den inneren Drucken der beiden reinen Fl. ganz oder in beträchtlichem Umfange die Abweichung der Lsg. vom RAOULT'schen Gesetz bestimmt. Die früher zur Best. relativer Werte des inneren Druckes benutzten Kriterien sind mit der oben angegebenen thermodynamischen Definition des inneren Druckes im Einklang; theoretisch verdient aber die Benutzung der Oberflächenenergie an Stelle der Oberflächenspannung den Vorzug. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 500–7. März 1921. [20/12. 1920.] Berkeley, Calif., Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

A. M. Williams, *Kräfte in Oberflächenschichten. I. Theoretische Betrachtungen. II. Experimentelle Beobachtungen und Berechnungen. III. Die Ladung auf Kolloiden.* Vf. rechnet bei der Best. von DD. nach der Immersionsmethode mit der Entstehung einer Oberflächenschicht am festen Körper, in der ein anderes spezifisches Volumen herrscht als in der M. der Fl. Als feste Substanz wurde Blutkohle wegen ihre großen Oberfläche gewählt, die Gelegenheit zur Ausbildung beträchtlicher Oberflächenschichten gibt. Als Fl., die zur Best. der D. der festen Substanz dienen, wurden W. und Chlf. benutzt. Das wahre spezifische Volumen der Blutkohle, das sich zunächst in W. zu 0,51, in Chlf. zu 0,46 bestimmt, wird unter Berücksichtigung der Oberflächenschichten 0,67. Aus der D.-Änderung der Fl. an der Oberfläche des festen Körpers und aus der Kompressibilität der Fl. berechnet sich an der Oberfläche ein Druck von der Größenordnung von 10000 Atmosphären, der sich innerhalb des festen Körpers noch etwa auf das Fünffache erhöht. Die Oberflächenschichten können die Konz. von H^+ u. OH^- in W., in die auch vom Druck abhängig ist von 10^{-7} auf 10^{-5} erhöhen und auch zur Entstehung von Diffusionspotentialen Anlaß geben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 223 bis 234. 3/11. [August und September 1920.] Univ. Edinburgh Chemistry Department.) BYK.

V. Kohlschütter und J. L. Tücher, *Über Darstellung disperser Substanzen in gasförmigen Medien.* Es wird die Erzeugung disperser Substanzen in gasförmigen Medien (Nebel und Rauch) und ihre Gewinnung daraus als präparative Methode behandelt und insbesondere auf den von Metalloxyden gebildeten Rauch angewandt. Die Darst. erfolgt in der Hauptsache in der Weise, daß Metalle in geeigneter Anordnung zu der einen Elektrode eines Lichtbogens gemacht werden, und daß ihr Dampf verblasen und oxydiert wird. Die Abtrennung der Oxyde aus dem Rauch wird durch die auf die elektrische Spitzenwirkung zurückzuführende Koronaentladung (mittels eines in der Achse eines vertikal stehenden Zylinders ausgespannten und auf Spannungen bis 30000 Volt geladenen Drahtes) bewirkt. Die Voraussetzungen, Bedingungen und maßgebenden Faktoren dieser Operationen werden verfolgt, und eine größere Anzahl auf diese Weise gewonnener Substanzen (Oxyde von Bi, Pb, Cu, Fe, Mn, Cr, Ag, Cd, Zn, Sb, As, Sn, Al, Mg, Ca, Si, sowie von einer größeren Zahl von Metallgemengen) wird beschrieben. Das Verf.,

dessen Wesen in der Kombination von Verdampfung, Verdichtung und elektrischer Fällung liegt, führt zu dispersen Körpern, deren letzte konstituierende Teilchen Dimensionen entsprechen, wie sie für Prodd. an der oberen Grenze des kolloidalen Zustandes charakteristisch sind; über diese primäre Struktur lagern sich Massenformen, die z. T. durch die elektrischen Bedingungen bei der Niederschlagung verursacht sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 225–56. 1/6. 1921. [Okt. 1920.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)

BÖTTGER.

Pauthenier, *Über eine neue Methode zur Erzeugung momentaner Ladungen und ihre Anwendung auf das Problem der absoluten Verzögerungen beim Kerrphänomen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 18. 170. 1576; C. 1920. III. 534.) Der Wert der absol. Verzögerung fällt verschieden aus, je nachdem man die Theorie der molekularen Orientierung oder die der Modifikation der intraatomaren Kräfte durch das Feld anwendet. Die Messung des Verhältnisses der absol. Verzögerungen wird durch zwei Fehlerquellen erschwert, die JOULEsche Wärme und die Elektrostriktion. Da die Herstellung des KERRschen Effektes nur etwa 10^{-8} Sekunden dauert, während der JOULEsche Effekt und die Elektrostriktion zu ihrer Entw. einer Zeit von etwa 10^{-6} Sekunden bedürfen, so kann man die beiden letzteren ausschalten, wenn man das Feld nur während einer sehr kurzen Zeit bestehen läßt. Hierzu genügt kein mechanischer Unterbrecher, sondern Vf. benutzt einen solchen, der aus elektrischen Stromkreisen mit geeigneten Konstanten besteht. Für genaue Messungen bedarf man eines genügend genau monochromatischen Lichtes. Vf. studiert zunächst das Verhältnis der absol. Verzögerungen für eine konstante mittlere Wellenlänge unter Änderung der Ladungsdauer. Dann wird bei konstanter Ladungsdauer die Wellenlänge verändert. Das Licht wurde bei den Verss. mit konstanter Wellenlänge durch ein gelbgrünes Filter hindurchgeschickt. In dem Maße, wie sich die Ladungsdauer verlängert, treten die unterdrückten Effekte von JOULE und der Elektrostriktion wieder auf. Der CS_2 bietet besonderes Interesse für die Untera., weil man bei ihm infolge seines hohen Isolationsvermögens die drei Effekte der elektrischen Doppelbrechung (KERRscher Effekt), den JOULEschen Effekt und die Elektrostriktion vollständig voneinander trennen kann. Da die KERRsche Konstante des CS_2 hundertmal kleiner ist als die des Nitrobenzols, so müssen die Abmessungen der Apparatur wesentlich verändert werden. Bei Veränderung der Ladungsdauer wurden die Dauern von mehr oder weniger als $8,1 \cdot 10^{-6}$ Sekunden unterschieden. Die Elektrostriktion läßt sich beim CS_2 zum ersten Male rein von anderen Erscheinungen experimentell darstellen. Vf. gibt eine Reihe möglicher Anwendungen seiner Methode an. (Ann. de Physique [9] 14. 239–306. Nov.—Dez. 1920. Ecole normale supérieure.)

BYK.

Georg v. Hevesy, *Elektrizitätsleitung und Diffusion in festen Salzen.* Vf. versteht unter festen Salzen solche Verb., denen Krystallgitter aus Ionen aufgebaut sind, d. h. bei denen die einzelnen Gitterpunkte durch Ionen und nicht durch Molekeln besetzt sind. Die Elektrizitätsleitung in derartigen Salzen wird durch die Annahme gedeutet, daß einzelne Ionen extreme Elongationen ausführen und so in die Lage versetzt werden, an eine andere Stelle des Gitters zu gelangen. Demnach ist auch ohne die Wrkg. eines elektrischen Feldes ein Platzwechsel der Ionen im Krystall, d. h. eine Selbstdiffusion möglich, deren Geschwindigkeit aus der Leitfähigkeit berechnet werden kann. Sie ist bei Zimmertemp. außerordentlich klein; die Selbstdiffusionskonstante des Steinsalzes beträgt kaum $3 \cdot 10^{-18}$ $cm^2 Tag^{-1}$, so daß wenn man 4 Steinsalzwürfel von 1 cm Kantenlänge vertikal übereinander schichtet, erst nach 10^{17} Tagen d. h. $3 \cdot 10^{14}$ Jahren 1‰ des in dem ersten Würfel enthaltenen Kochsalzes in den vierten gelangt. Mit zunehmender Temp. nimmt sie sehr stark, etwa einer Exponentialfunktion entsprechend, zu. Im Falle des Steinsalzes beträgt die „Platzwechselkonstante“ unmittelbar unterhalb dessen F. bereits

0,014 cm³ Tag⁻¹, im Falle des PbCl₂ 30° unterhalb des F. 0,027 cm³ Tag⁻¹. Beim PbCl₂ konnte dieser Platzwechsel mit Hilfe radioaktiver Indicatoren experimentell verfolgt werden. Die Konstante wurde in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Werte zu 0,029 cm³ Tag⁻¹ gefunden. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 129. [IIA]. 549—64. [10/6.* 1920.] Mitt. aus d. Inst. f. Radiumforschung. Nr. 132.)

BÖTTGER.

Homer W. Smith, *Eine Beziehung zwischen dem Volumen und der Geschwindigkeit einiger organischer Ionen*. Die Unters. zeigt, daß die Geschwindigkeit eines organischen Ions unabhängig von seiner M. und Konfiguration ist. Abhängig ist die Geschwindigkeit dagegen von der Natur des Kerns oder der polaren Gruppe, der das Ion seine chemischen Eigenschaften verdankt, sowie von seinem gesamten Volumen. Innerhalb jeder Ionenreihe mit gleicher Gruppe wie COO' ist die Geschwindigkeit, abgesehen von sekundären störenden Einflüssen, eine umgekehrte Exponentialfunktion des Volumens. Für die Berechnung des Ionenvolumens legt Vf. diejenige aus den Beobachtungen an Fl. beim n. Kp. zugrunde. Wenn vielleicht auch die Volumina in wss. Lsg. nicht genau die gleichen sind wie im reinen Zustand, kann man doch mit einiger Sicherheit annehmen, daß die beiden Arten von Volumina einander parallel gehen. Bei Vergleich der Nitroverbb. bzgl. der Beziehung zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Volumen werden vier Gruppen mit primärem, sekundärem, tertiärem und quaternärem N unterschieden. Wird Volumen gegen Geschwindigkeit graphisch aufgetragen, so ergibt jede Gruppe für sich eine regelmäßig verlaufende Kurve. Jede folgende Gruppe zeigt in der angegebenen Reihenfolge bei gegebenen Volumen eine höhere Geschwindigkeit als die vorangehende. An die Betrachtung der N-Verbb. schließt Vf. diejenige der quaternären Phosphoniumverbb. an. Die Säuren lassen sich ebenfalls graphisch durch vier Kurven charakterisieren. Endlich werden die verschiedenen Säuren des Schwefels in Betracht gezogen. Die konstitutiven Einflüsse auf die Leitfähigkeit, bzw. Wanderungsgeschwindigkeit folgen denen auf das Volumen. (Journ. Physical Chem. 24. 539—61. Oktober 1920; JOHNS HOPKINS Univ. Baltimore.) BYK.

C. Tubandt, Sophie Eggert und Gustav Schibbe, *Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen. 3. Mitteilung. Über das elektrische Leitvermögen des Schwefelsilbers und Kupfersulfürs*. (2. Mitt.: vgl. TUBANDT und EGGERT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115. 105; C. 1921. I. 977.) Beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch Schwefelsilber verhält es sich gemäß seinen enantiotropen Formen verschieden. Oberhalb des Umwandelungspunktes bei 179° ist das α -Schwefelsilber ein rein elektrolytischer Leiter, unterhalb desselben ist das β -Schwefelsilber ein gemischter Leiter. Der erste Fall wird damit bewiesen, daß die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes nachgewiesen wird: das abgeschiedene Silber, das allein den Stromtransport bewirkt, entspricht dem Stromäquivalent. Im zweiten Fall tritt Schwefel auf, den Vf. damit erklären, daß an dem Schwefelsilberzylinder Pole entstehen. Beim Stromdurchgang werden die an der eingeschalteten Hilfselektrode aus Jodsilber entstehenden Jodionen durch den positiven Schwefelsilberpol neutralisiert, setzen sich mit dem Schwefelsilber zu Jodsilber um und machen den Schwefel frei. Das bei dieser Schaltung elektrolytisch abgeschiedene Ag entspricht nicht dem Äquivalent des Gesamtstromes. Bei einer zweiten Schaltung wird auch das durch die metallische Leitung abgeschiedene Ag analytisch bestimmt, und diese Menge bildet zusammen mit der elektrolytisch abgeschiedenen das Gesamtstromäquivalent. In beiden Schwefelsilbermodifikationen wird die elektrolytische Leitung durch die positiven Silberionen bewirkt, während die Anionen an der Leitung nicht teilnehmen. In dem β -Schwefelsilber werden beide Arten der Elektrizität bewegt, die positive durch die Massenverschiebung der Ionen, die negative durch Elektronen.

Die beiden Stromkomponenten lassen sich genau messen und sind sehr weitgehend abhängig von der Reinheit des Schwefelsilbers. Der Einfluß der Temp. konnte nur in engen Grenzen beobachtet werden: die metallische Komponente nimmt mit fallender Temp. nicht zu. Auch die Stromstärke beeinflußt die Anteile der beiden Komponenten.

Die Unterss. über *Kupfersulfür* sind noch wesentlich schwieriger als die über Schwefelsilber. Es hat sich bisher nur einwandfrei feststellen lassen, daß Kupfersulfür, das ebenfalls enantiotrop ist, oberhalb seines Umwandlungspunktes bei 91° ein rein elektrolytischer Leiter mit einseitiger Ionenbeweglichkeit ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 1—47. 17/6. Halle a. S., Phys.-Chem. Abt. des Chem. Inst. der Univ.)

GERLACH.

C. Tubandt und Sophie Eggert, *Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen. 4. Mitteilung. Das elektrische Leitvermögen von festen Schwefelsilber-Silbergemischen.* (3. Mitt. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 1; vorst. Ref.) In silberreichen Schwefelsilber-Silbergemischen findet metallische Leitung infolge von Silberbrückenbildung statt. In silberarmen Gemischen tritt elektrolytische, bzw. gemischte Leitung ein. Letztere ist unwahrscheinlich, da die einzelnen voneinander getrennten Ag-Teilchen die metallische Leitung nicht übernehmen können. Der Fehlbetrag der dem Stromäquivalent entsprechenden Silbermenge wird beim Stromtransport ausgeschieden, so daß also eine Entmischung der Schwefelsilber-Silbermischung stattfindet. Dies wird durch genaue Analysen der einzelnen Schwefelsilberzylinder nachgewiesen. Die Entmischung findet statt von der dem Jodidzylinder anliegenden Schicht des Sulfidzylinders aus, die nach kurzem Stromdurchgang bereits silberfrei ist, während die der Silberanode anliegende Schicht noch mit Silber gemischt ist.

Diese Entmischungaverss. beweisen außerdem, daß in den Gemischen alles Silber in Form von grob mechanischen Beimengungen vorhanden ist, und daß Mischkristalle nicht existieren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 48—58. 17/6. [17/3.] Halle a. S., Phys.-Chem. Abt. des Chem. Inst. der Univ.)

GERLACH.

H. F. Mayer, *Über das Verhalten von Molekülen gegenüber langsamen Elektronen.* (Vgl. LENARD, WEICK und MAYER, Ann. d. Physik [4] 61. 665; C. 1920. III. 224) Die für die Erkenntnis der Konst. der Materie fundamentalen Unterss. über den Durchgang von freien Elektronen durch Materie beziehen sich größtenteils auf schnelle und mittelschnelle Kathodenstrahlen. Um sie in bezug auf langsame Kathodenstrahlen zu ergänzen, war die Geschwindigkeitsverteilung der von der Glühkathode emittierten Elektronen zu ermitteln, die speziell langsame Elektronen liefert. Die Theorie der Methode wird auseinander gesetzt. In engen Bündeln hängt die Geschwindigkeitsverteilung überhaupt nicht vom Emissionswinkel ab. Während bei n. gerichtetem Oberflächenfeld keinerlei Kenntnis über das Oberflächenpotential gewonnen werden kann, läßt es sich bei radialem Feld sehr wohl ermitteln. Die Vers.-Anordnung schloß sich im wesentlichen an die von LENARD eingeführte Gegenspannungsmethode an. Die durch Glühen eines dünnen W-Drahtes erzeugten Elektronen der Glühkathode treten durch zwei enge Blenden zweier gegeneinander isolierter Hüllen in den eigentlichen Vers.-Raum ein. Zwischen den beiden Blenden konnte ein homogenes elektrisches Feld erzeugt werden, das die Strahlen auf die gewünschte Geschwindigkeit brachte. Von der zweiten Blende an sind die Strahlen elektrisch unbeeinflusst, bis sie in ein dem ersten Feld entgegengesetztes elektrisches Feld eintreten. Die Elektronen, die hier hindurch gelangen, kommen in einen Käfig, dessen Öffnung durch ein feinmaschiges Pt-Netz verschlossen ist und mit einem Quadrantelektrometer in Verb. steht. Die Evakuierung des Röhrensystems wurde mit einer GAEDESchen Diffusionsluftpumpe besorgt. Die beobachtete Geschwindigkeitsverteilungskurve stimmt nicht ganz mit der theoretischen überein.

tischen. Als Erklärung kommt das Potentialgefälle längs des Glühdrahtes in Betracht. Es wurden Absorptionsmessungen der Kathodenstrahlen angeschlossen. Um den Einfluß des Dampfresiduums zu ermitteln, wurde zuerst die Ausbreitungsweise des Kathodenstrahls im Vakuum untersucht. Die Kurven für CO_2 ergeben keinen konstanten Absorptionskoeffizienten, was auf die Anwesenheit negativer Träger zurückzuführen sein dürfte. Durch Einführung geeigneter Gegenfelder konnten diese beseitigt und so ein konstanter Absorptionskoeffizient erhalten werden. Die spezifischen Absorptionsvermögen sind von der Strahlengeschwindigkeit bei H_2 , CO_2 , N_2 und He nur wenig abhängig. Vollkommen verschieden von diesen Gasen verhält sich A , wo das spezifische Absorptionsvermögen von einem sehr kleinen Wert bei kleinen Strahlgeschwindigkeiten mit wachsender Geschwindigkeit rasch zu einem hohen Maximum zwischen 12 und 13 Volt ansteigt, und dann wieder langsam abzunehmen. Das Maximum der Absorption fällt mit dem Beginn der Sekundärstrahlung zusammen. Nur ein exponentielles Absorptionsgesetz trägt den Verss. Rechnung, wie durch weitgehende Variation der Strahlungen und Gasdrucke gezeigt wurde. N_2 , CO_2 , H_2 und He besitzen keine selektive Absorption. Die Vergrößerung der Intensität langsamer Strahlen wird durch reflektierte oder nach der Absorption wieder in Freiheit gesetzte Elektronen bedingt. (Ann. der Physik [4] 64. 451—80. 10/3. 1921. [Aug. 1920.] Heidelberg, Radiolog. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Franck, *Über Lichtanregung und Ionisation von Atomen und Molekülen durch Stöße langsamer Elektronen*. Zusammenfassender Bericht, Fortsetzung von FRANCK und HERTZ (Physikal. Ztschr. 20. 132; C. 1919. III. 145.) Vf. bespricht die Methode des unelastischen Elektronenstoßes nach FRANCK u. HERTZ zur Best. der Anregungsspannungen des Anfangsgliedes der Absorptionsserien einatomiger Gase u. eine Modifikation der Methode, mittels deren man auch die Lage starker Absorptionsgebiete mehratomiger Gase, die eine Elektronenaffinität besitzen, nachweisen kann u. bei Unters. einatomiger Gase höherer Glieder der Absorptionsserie anregen, bezw. den Energieaufwand der Grundbahnen höherer Serien feststellen kann. Ferner die von DAVIS und GOUCHER (Physical Review 10. 84) stammende Modifikation der LENARDSchen Methode zur Unters. von Anregungs- u. Ionisierungsspannungen. Letztere Untersuchungsart kann zu Täuschungen Anlaß geben, da sekundär lichtelektrisch erzeugte Elektronen bei der vorliegenden Schaltung schon Ionisation hervorrufen können, wenn die Spannung für eine ionisierende Wrkg. der Primärelektronen noch nicht ausreicht. (Physikal. Ztschr. 22. 388—91.) WOHL.

Edward Charles Cyril Baly und William Francis Barker, *Die photochemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor und ihre Veränderlichkeit mit der Lichtintensität*. Bei einer gegebenen Lichtstärke ist der Betrag der in der Zeiteinheit gebildeten HCl zuerst klein und wächst dann schnell bis zu einem konstanten Maximum. Dieses Maximum ist nicht der Intensität des Lichts proportional. Die Abweichung von EINSTEINS Gesetz der photochemischen Äquivalenz hängt ab von der Lichtintensität und wächst rasch mit Zunahme der Intensität. Diese Abweichung ist dadurch zu erklären, daß die aus den neugebildeten HCl -Molekülen wieder ausgestrahlte Energie absorbiert wird durch neu reagierende Gasmoleküle. Die Schwingungszahl des HCl -Moleküls ist genau ein ganzes Vielfaches der Fundamentalatomfrequenz von H und auch von Cl . — Es wurde eine neue Art von *Photokatalyse*, bei der eine Rk. photochemisch eingeleitet werden kann durch Licht, das nicht von der reagierenden Substanz, sondern von dem Photokatalysator absorbiert wird, gefunden. Dieser Photokatalysator muß dieselben Elementaratome enthalten wie die reagierenden Moleküle, und das absorbierte Licht muß seine charakteristische Schwingung im Infrarot haben. (Journ. Soc. Chem. London 119. 653—64. Mai. [11/2.] Liverpool, Univ.) SONN.

Victor F. Hess, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 124*.

Über den Ionenwind. Anschließend an die Arbeiten von RATNER (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 565—67; C. 1914. I. 1480 u. Philos. Magazine [6] 32. 441—61; C. 1917. I. 362) untersuchte Vf. quantitativ den im Felde eines Plattenkondensators durch α -, sowie β - und γ -Strahlen erzeugten Ionenwind. Das strahlende Präparat befand sich in der Mitte der einen Platte gegenüber einer Öffnung in der anderen, durch die der Ionenwind gegen eine Drehwaage blies. Der Winddruck wird dargestellt als Funktion der Ionisierungsstärke, der Feldstärke, der Differenz der mittleren Wege, die die positiven und negativen Ionen im elektrischen Felde zurücklegen, und von Reibungsgliedern, die mit dem Quadrat der Windstärke wachsen. Die nur qualitativen Schlüsse aus der Formel bestätigen sich. Der Winddruck strebt mit wachsender Feldstärke einem maximalen Wert zu. Dieser Anstieg ist bei Erregung durch α - und β -Strahlen trotz der verschiedenen Stromsättigungskurven etwa gleich. Die mitschleppende Wrkg. der negativen Ionen wird bei hohen Feldstärken wieder kleiner. Es läßt sich Proportionalität zwischen Winddruck u. Ionisierungsstärke erzielen, so daß die Windmethode sich zur Aufnahme von Zerfallskurven radioaktiver Substanzen ($\text{RaB} + \text{C}$) und zur Vergleichung von α -Strahlern (Polonium) eignet. Eine Eichung der Drehwaage im absoluten Maß ergibt, daß bei kleinen Feldstärken die Windgeschwindigkeit etwa $\frac{1}{10}$ der Ionen- geschwindigkeit ist. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [II. A.] 128. 1029—79. [26/6. 1919.*].) WOHL.

Anna Gabler, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 126. Über die Ausbeute an aktivem Niederschlag des Radiums im elektrischen Feld. Die Versuche wurden mit großen Ra-Em-Mengen in einem geordneten Zylinder mit zentrischem Messingstift als Elektrode ausgeführt. Die Ausbeute an akt. Nd. in % der theoretischen aus Ra-Em ist unabhängig vom elektrischen Felde; sie ist um so größer, je kleiner das Gefäß ist; in großen Gefäßen wird sie erst oberhalb einer gewissen Em-Menge unabhängig von letzterer. Der auf dem Stift angesammelte Nd. in % der Gesamtausbeute (vgl. RATNER (Philos. Magazine [6] 34. 420; C. 1918. I. 693) steigt mit der Feldstärke bis zu einem Sättigungswert an, bei kleinen Feldstärken ist er für positive und negative Aufladung des Stiftes etwa gleich, bei großen Feldstärken ist er bei positiv geladenem Stift größer. Die Erscheinungen werden durch Ionenwind und Berechnung des Weges der akt. Moleküle nach der EINSTEIN'schen Formel für die BROWNSche Bewegung erklärt. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 129. [II. A.] 201—20. [22/4. 1920.*].) WOHL.

Georges Friedel, Über die Berechnung der Intensität der durch Krystalle abgebeugten Röntgenstrahlen. Vf. hat in früherer Mitteilung (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1147.) gezeigt, welche Beziehungen zwischen Dicke der Krystallschicht, Durchmesser des Strahlenbündels und den Intensitäten der abgebeugten Röntgenstrahlen bestehen. Die dort für die Lauediagramme angegebene Formel ist ungenau und wird hier durch eine bessere ersetzt. Dadurch erübrigen sich einige der hinsichtlich des Intensitätsmaximums bei der Lauemethode gezogenen Schlüsse. Der früher angegebene Ausdruck für die Intensität bei der BRAGGSchen Methode wird ebenfalls abgeändert, hier jedoch ohne Einfluß auf die sich ergebenden Folgerungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1394—95. 6/6.) SPANGENBERG.

Holweck, Absorption der X-Strahlen großer Wellenlänge. Übergang zwischen X-Strahlen und Licht. Vf. hat früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 849; C. 1921. III. 265) eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, X-Strahlen großer Wellenlänge zu erzeugen und ihre Absorption in Gasen zu messen. Es konnte für Wellenlängen von λ 100 — $41 \cdot 10^{-8}$ cm ($\lambda_{\text{m}\mu}$, der mit 123—300 Volt erzeugten Strahlen) das Gesetz der Änderung von μ/ρ ermittelt werden (wobei ρ die spezifische Masse des absorbierenden Gases ist); μ/ρ ergab sich gleich $1,0 \lambda^{2,2}$ für Sauerstoff, $0,8 \lambda^{2,6}$ für Stickstoff und $0,2 \lambda^{2,5}$ für Wasserstoff, wobei λ in

10^{-8} cm und μ in 1/cm ausgedrückt ist, und das Gas sich unter n. Verhältnissen befindet. Von $\lambda_{\min.} 41 \cdot 10^{-8}$ cm bis $\lambda_{\min.} 10 \cdot 10^{-8}$ cm (Strahlen von 300—1200 Volt) scheinen die Absorptionskoeffizienten konstant zu werden. In Wirklichkeit erreicht man dann wahrscheinlich die Absorptionsbande K des Kohlenstoffs in dem dünnen Celluloidblättchen, das die Strahlenröhre von der Ionisationskammer trennt. Der Absorptionskoeffizient des C geht in diesem Stadium durch ein ausgesprochenes Minimum, die Minimumwellenlänge der filtrierten Strahlen ändert sich nicht mehr mit der Spannung an den Enden der Röhre, bis die dem anderen Zweig der Diskontinuität entsprechende Frequenz erreicht ist; dann nimmt der Absorptionskoeffizient wieder ab, und die erhaltene Kurve nähert sich wieder derjenigen, die sich aus der Extrapolierung der mit gewöhnlichen X-Strahlen ausgeführten Messungen ergibt. Um genauer festzustellen, welches die schwächste Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode ist, bei der die weichen Strahlen auftreten, und um deren Absorption in einem dünnen Celluloidblättchen zu ermitteln, wurde als Ionisationskammer ein geschlossenes Elektroskop verwendet, das Luft bei einem Druck von 0.1 mm Hg (ohne Spannungsabfall längs des Isolators) enthielt. Die Strahlen wurden erzeugt durch Auffallen von Elektronen aus einem glühenden W-Draht auf eine V-förmige Mo-Anode, wobei das von dem Draht ausgehende Licht durch geeignete Schirme am Eintritt in das Elektroskop gehindert wurde. Die Strahlen gingen durch ein Celluloidblättchen von $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke in die Ionisationskammer. Es gelang, eine Strahlung bei einer Potentialdifferenz von 25 Volt zwischen Anode und Kathode zu entdecken ($\lambda_{\min.}$ des kontinuierlichen Spektrums: $493 \cdot 10^{-8}$ cm) u. den Nachweis zu erbringen, daß es sich nicht um parasitäre ultraviolette Strahlen handelte. Von $\lambda 40$ bis $\lambda 80 \cdot 10^{-8}$ cm variiert der Absorptionskoeffizient des Celluloids mit der Wellenlänge gemäß einem Gesetz ähnlich dem für Gase aufgefundenen; von $\lambda > 80 \cdot 10^{-8}$ cm nimmt der Absorptionskoeffizient aber immer langsamer zu, geht für $\lambda 320 \cdot 10^{-8}$ cm durch ein Maximum und nimmt dann ab, wenn man sich dem Ultraviolett nähert. μ_{\max} ist für Celluloid gleich $14,5 \cdot 10^4$ 1/cm. Da die Strahlung der Antikathode, wenn die Spannung zwischen Anode u. Kathode < 30 Volt wird, zu schwach wird, um einen Absorptionskoeffizienten messen zu können, kann man, um größere Wellenlängen mit hinreichender Intensität zu erhalten, von der Erzeugung ultravioletten Lichtes von bestimmter Minimumwellenlänge bei der Ionisation eines Gases Gebrauch machen. Man findet so, daß für die Wellenlänge, die der Ionisation von Wasserstoff entspricht (ca. $980 \cdot 10^{-8}$ cm, SCHUMANN'Sches Ultraviolett), ein Celluloidblättchen von $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke 20% der einfallenden Strahlung hindurchläßt, während 3% der Strahlung, die dem Absorptionsmaximum ($\lambda 320 \cdot 10^{-8}$ cm) entspricht, durchgelassen werden. Es ist also für Strahlungen der Wellenlängen zwischen 1000 u. $10 \cdot 10^{-8}$ cm ein kontinuierlicher Übergang zwischen Licht- und X-Strahlen festgestellt, und das in diesem Bereich bestehende Absorptionsmaximum nachgewiesen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 439—42. [21/2.*])

BUGGE.

N. P. Peskov, *Quantitative Lichtfilter für den ultravioletten Teil des Spektrums.* Vf. versuchte, ein Lichtfilter aufzufinden, welches den zwischen den Längen 500 bis $300 \mu\mu$ gelegenen Spektralteil vollständig absorbierte und für den hindurchtretenden ultravioletten Teil ein quantitatives Lichtfilter, d. h. ein solches darstellte, welches nur Strahlen einer bestimmten, zuvor berechneten Wellenlänge hindurchläßt. Die bisher zur Isolierung des ultravioletten Spektralteils benutzten Stoffe (dünne Ag-Schichten, p-Nitrosodimethylanilin) sind für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar. Dagegen eignen sich sehr gut Gemische von gasförmigem Cl₂ und Br₂. Zur Best. des Absorptionskoeffizienten dieser beiden Elemente bediente sich Vf. des von HENRI (C. r. d'Acad. des sciences 153. 265. 535. 1629; C. 1911. II. 1197) angegebenen Verf., das er in mehrfacher Beziehung abänderte, u. ermittelte

die Absorptionskoeffizienten des gasförmigen Cl_2 u. Br_2 für 43 Linien der Quecksilberbogenlampe zwischen $\lambda = 579,0$ und $226,3 \mu\mu$. Auf Grund von Formeln, zu denen er durch eine mathematische Behandlung des Vorganges der Lichtabsorption in Gemischen aus mehreren Komponenten gelangt, liefert er experimentell den Nachweis, daß die Gemische von Cl_2 und Br_2 das BEERsche Gesetz genau befolgen, daß also keinerlei chemische Einw. zwischen den Elementen stattfindet. Ebenso gelang es, Gemische von Cl_2 und Br_2 zu finden, welche zuvor berechnete Spektralteile abfiltrierten. Das hindurchgelassene Licht konnte bis auf das Gebiet 250 bis $240 \mu\mu$ eingengt werden. (Journ. Physical Chem. 21. 382—401. Mai [10/3.] 1917. Moskau, Kaiserl. Univ.) BÖTTGER.

Alph. Deumens, *Lichtabsorption durch eine geschwärzte photographische Platte als Funktion der Wellenlänge, Silbermenge und Korngröße*. Zum näheren Verständnis des photographischen Prozesses ist ein eingehendes Studium des Endprod., der geschwärzten Platte, erforderlich. Die Extinktion der Platte wird zweckmäßig mit der einer festen kolloidalen Lsg., etwa Milch- oder Rubinglas verglichen, die ihrer Struktur nach mit der Platte verwandt sind. Die Extinktion ist als die einer großen Anzahl unregelmäßig in Gelatine verteilter Ag-Körner anzusehen. Kennt man diese Verteilung genau und die Eigenschaften des einzelnen Ag-Kornes, so kann man die Wrkg. auf die einfallende Strahlung voraussehen u. umgekehrt auch aus der Art der Absorption Schlüsse auf die Natur und Verteilung der Körner ziehen. An Fehlerquellen kommen in Betracht die Änderung der spektralen Energieverteilung der Lampe bei längerem Gebrauch, die Änderung der Stromstärke in der Lampe, Unregelmäßigkeiten bei der Messung der Strahlung mit Thermosäule und Galvanometer. Zur Vermeidung dieser Fehler wird die Thermosäule stets genau auf die gleiche Weise und nur kurze Zeit bestrahlt und die Zahl der Beobachtungen gehäuft, wobei Mittelwerte genommen werden. Die Schwärzung erweist sich, wie zu erwarten, als eine Funktion der Wellenlänge des zu den Messungen verwandten Lichtes. Benutzt wurden WELLINGTONSche Platten. Entwickelt wurde entweder mit Hydrochinon oder Glycin. Für die folgenden Farben wurden Messungen ausgeführt. Gesamtspektrum mit Ausnahme von Ultrarot, für Ultrarot mit optischem Schwerpunkt bei $1,25 \mu$, für Strahlen von $0,640$ — $0,535 \mu$ (Schwerpunkt $0,58 \mu$), Strahlen von $0,590$ — $0,435 \mu$ (Schwerpunkt $0,54 \mu$), endlich für das Gesamtspektrum einschließlich Ultrarot. Das Verhältnis der Durchlässigkeit für Gelb und der Farben von Ultrarot bis Grün wird als Ordinate gegen die Schwärzung für Grün als Abszisse aufgetragen, und zwar bei Entw. entweder mit Glycin oder Hydrochinon. Es wird im zweiten Teil der Arbeit die Menge Ag auf der Flächeneinheit mit dem Extinktometer von MOLL bestimmt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 566; C. 1920. II. 627.) Die Ag-Bestat. erfolgen auf 3% genau. Messungen des Durchmessers der Ag-Körner werden mit Hilfe eines ZEISSschen Mikroskops mit Ölimmersion vorgenommen. Bei den geringsten Schwärzungen bei Entw. mit Hydrochinon ist die Korngröße so klein, daß man sie so nicht mehr messen kann. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 461—78. 25/9. [August] 1920, Utrecht, Inst. f. theoret. Phys.) BYK.

Witold Kasperowicz, *Über einen allgemeinen Wärmesatz*. Durch Erhöhung der Temp. läßt sich der chemische Energieinhalt eines Körpers nicht beliebig erhöhen, vielmehr ist, der Nullpunktsgrenze entsprechend, auch eine Maximalpunktsgrenze denkbar, über die hinaus die Temp. sich durch thermodynamische Mittel nicht steigern läßt. Dies wird durch eine thermodynamische Betrachtung abgeleitet. Vereinigt man diesen Satz mit demjenigen von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes, so gelangt man zu einem dritten allgemeinen Wärmesatz: Die thermodynamische Energie strebt, einen wahrscheinlichsten Zustand anzunehmen,

welcher in den Grenzen zwischen T_0 und T_{max} liegt. (Elektrochem. Ztschr. 27. 71—72. Febr.) BÖTTGER.

Schmolke, *Der Wärmesatz von Nernst*. Mathematische Entw. des Satzes. (Ztschr. f. Dampfkessel u. Maschinenbetrieb 44. 193—96. 24/6. Berlin.) SCHRÖTH.

Ernst Hauser und Ernst Rie, *Versuche mit einer Flamme besonders hoher Temperatur*. Aus einem Behälter fließt ein fl. Brennstoff durch eine Rohrleitung in einen eigens gebauten Brenner und wird dort durch ein gegen den Brennstoff chemisch indifferentes Gas (H_2) zu einem horizontalen Kegel zerstäubt, der nunmehr von einem Mantel aus dem äußeren Teile des Brenners herausgeblasenen Sauerstoffs umhüllt wird. Die erzielte Temp. beträgt mindestens 3000°. In der Flamme wurden in einem Graphittiegel Kohle aus Campher, sowie Holzkohle in Graphit umgewandelt. Ruß, der sich auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanplatte abschied, ging nach einiger Zeit ebenfalls in Graphit über, der dünne, messerscharfe, metallisch glänzende Plättchen bildete, und auf deren dem Porzellan abgewendeter Seite sich eigentümliche, ziemlich regelmäßige, sechseckige Figuren zeigten, wie sie bei kolloiden Ausfällungen entstehen. Auf der dem Porzellan zugekehrten Seite wurden außerdem kleine, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystalle beobachtet, die ebenfalls aus reinem C bestehen. In der Flamme können Zn, Wo, Mo und Cr geschmolzen werden. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [II.A.] 129. 539—47. [8/7.*] 1920. Wien, Phys. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

M. Padoa, *Studien über spezifische Wärme*. Da es bisher nicht gelungen ist, vom physikalischen Standpunkte aus zu einer befriedigenden Deutung des Gesetzes von DULONG und PETIT mit seinen zahlreichen Ausnahmen zu gelangen, versucht Vf., mit Hilfe chemischer Vorstellungen tiefer in das Wesen dieser Gesetzmäßigkeiten einzudringen. Er nimmt an, daß die spez. Wärme zur chemischen Affinität in enger Beziehung steht, und abhängt: 1. von der Stärke der einzelnen Bindungen, 2. von der Valenzrichtung und 3. von der Anzahl der Bindungen. Daraus folgt: je stabiler und zusammengesetzter ein Molekül gebaut ist, desto größer muß die relative Verminderung der spez. Wärme, bezw. der Mol.-Wärme sein. Denn eine Vermehrung, bezw. Verstärkung der Bindungen eines Atoms wird die Beweglichkeit derselben herabsetzen, also zu einer Verringerung der Amplitude der Wärmeschwingung führen, die als Abnahme der mittleren Atomwärme in Erscheinung tritt. Diese Folgerung steht zwar im Widerspruch zu der Regel von NEUMANN und KOPP, wird jedoch von der Erfahrung bestätigt. Eine Stütze für seine Anschauung sieht Vf. in der Sonderstellung des C, sowohl in bezug auf das DULONG-PETITSche Gesetz, als auch hinsichtlich seiner chemischen Natur, u. weiterhin darin, daß polymere Substanzen stets höher schm. als die entsprechenden Monomeren. Ein Vergleich der in untenstehender Tabelle aufgeführten, vom Vf. best. spezifischen Mol.- und mittleren Atomwärmen einiger Substanzen läßt gleichfalls die angenommene Abhängigkeit erkennen.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bindungsart als auch die Valenzrichtung bei den Polymeren eine andere sein kann als bei den Monomeren, jedoch wird dadurch der durch die Polymerisation bewirkte Effekt nicht verwischt. Die beiden letzten Beispiele, Cyanursäure und Cyamelid zeigen deutlich den Einfluß des ersten Faktors, der Bindungsart.

Für die gefundene relative Verminderung der Mol.-Wärme ist nach Ansicht des Vf. dasjenige Atom verantwortlich zu machen, dessen Affinität in der polymeren Substanz stärker abgesättigt ist als in der monomeren, bezw. das, welches die Bindung der monomeren Komplexe in der polymeren Substanz vermittelt. Diese Atome sind in dem angeführten Beispiel in einem Falle (Cyanursäure) der N., im anderen (Cyamelid) der O.

Substanz	Mol.-Gew.	spez. Wärme	mittlere Atomwärme
CN—NH ₂	42	0,547 (0—39°)	4,6
NH : C(NH ₂)NHCN	84	0,456 (0—204°)	3,8
C ₃ N ₃ (NH ₂) ₃	126	0,352 (0—80°)	2,9
CNOAg	150	0,125	4,6
C ₃ N ₃ O ₃ Ag ₃	450	0,098	3,4
CNONa	65	0,201	3,3
C ₃ N ₃ O ₃ Na ₃	195	0,165	2,7
C ₆ H ₁₀ O ₅ (Lävoglucosan von PICTET)	162	0,608	4,7
Kartoffelstärke	162·n	0,303	2,3
Reisstärke	162·n	0,308	2,3
Cellulose	162·p	0,347	2,5
C ₆ N ₆ (OH) ₆	129	0,327	3,5
C ₆ O ₆ (NH ₂) ₆	129	0,264	2,8

(Gazz. chim. ital. 50. II. 312—17. 20/12. Bologna, Univ. Lab.)

OHLE.

René Audubert, *Über den Mechanismus der Energieänderung bei der Verdampfung*. Man kann die innere latente Verdampfungswärme als eine gegen die Kohäsionskräfte geleistete Arbeit ansehen, wenn man die Verdampfung als einen Vorgang ansieht, der in energetischer Beziehung der Zerteilung eines festen oder fl. Körpers in den Zustand der dispersen Phase (Suspension, Emulsion, kolloidale Lsg.) vergleichbar ist. Die Verdampfungswärme kann dann durch eine Änderung der Oberflächenenergie dargestellt werden. Dies ist auch möglich, wenn man nach dem Vorgange von STEFAN (Ann. der Physik 29. 555 [1886]) die Arbeit W betrachtet, welche geleistet werden muß, wenn eine Molekel der Fl., aus ihrem Innern an die freie Oberfläche gelangend, die Oberflächenschicht passiert. W ist dann derjenigen Arbeit W' gleichzusetzen, welche aufgewendet werden muß, damit die Molekel die freie Oberfläche verläßt und in die Atmosphäre gelangt, da in beiden Fällen die Molekel aus einer Stelle, in der die Kohäsionskräfte Null sind, an eine Stelle gelangt, an der sie eine genau bestimmte Größe haben. W' ist die Arbeit, welche nötig ist, um eine Molekel aus der freien Oberfläche zu entfernen, d. h. um sie zu verdampfen. Da nun W die Änderung der Oberflächenenergie beim Eindringen in die Oberflächzone bezeichnet, so ist $W = \alpha \cdot dS$, wenn α die Oberflächenspannung der Fl. und dS die Flächenänderung der Oberflächzone ist, die in erster Annäherung der Oberfläche der Molekel, deren Durchmesser d sei, gleichgesetzt werden kann. Somit ist $W' = W = \alpha \cdot dS = \alpha \pi d^2$, und wenn man mit L die totale Verdampfungswärme von 1 g der Fl. vom Molekulargewicht M , mit J den Arbeitswert der Wärmeeinheit und mit N die AVOGADROSCHE Zahl bezeichnet, so gilt die Gleichung $MJL = \alpha \pi d^2 N + RT$, aus der man d berechnen kann. Die Rechnung führt bei einer Anzahl von Stoffen (H₂O, CS₂, C₆H₆, Chlf., CH₂Cl, Hg, Br₂, Cl₂) zu Werten, die mit den BRAGGSCHEN Messungsergebnissen gut übereinstimmen. Aus der Gleichung kann man die von DUPRÉ, HERTZ und NERNST abgeleitete Beziehung über die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temp., sowie die PICTET-TROUTONSche Regel ableiten, welche die Form $\frac{\alpha \pi d^2 N}{T_0} = \text{Konst.}$ annimmt, in der T_0 den normalen Kp. der Fl. bezeichnet.

Für die Verdampfung der einzelnen Molekel folgt $\frac{\alpha \pi d^2}{T_0} = 10 \times 10^{-16}$, woraus sich ergibt, daß die Verdampfung ein diskontinuierlicher Vorgang ist, bei dem das Elementarquantum der Energie $10 \times 10^{-16} \cdot T_0$ Erg beträgt. Auch das EÖTVÖSSCHE Gesetz kann in derselben Weise gedeutet werden; es nimmt die Form $\alpha \pi N d^2 = K(T_c - T)$ an, in der T_c die kritische Temp. bezeichnet. Für die Konstante K ergibt die

Rechnung die Zahl 750×10^9 , aus der Beobachtung läßt sich annähernd derselbe Wert ableiten. Auch zu der Beziehung $T_0/T_c = 2/3$, die von GULDBERG experimentell gefunden wurde, führt die Formel, welche der Vf. aufgestellt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 375—78. Februar.) BÖTTGER.

René Audubert, *Über den Mechanismus der Energiewandlung bei dem elektrochemischen Übergang eines Atoms in den ionisierten Zustand*. Eine frühere Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 375; vorst. Ref.) beschäftigt sich mit der Ermittlung des Elementarquantums, während ein Molekül gegen die Kohäsionskräfte verdampft wird, und drückt sie als Funktion der Oberflächenenergie aus. Vf. betrachtet aus ähnlichem Gesichtspunkte die Vorgänge, die sich an einer umkehrbaren Elektrode abspielen, wenn sich ein Grammatom des Elementes auflöst. Er kommt zu dem Ergebnis, daß anscheinend ganz verschiedene Vorgänge, wie Auflösung, Sublimation, Übergang in den ionisierten Zustand von energetischem Standpunkt aus große Ähnlichkeit zeigen, sie werden alle durch einen diskontinuierlichen energetischen Vorgang hervorgerufen, der dem Elementarquantum $18 \cdot 10^{-10} T$ erg entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 753—55. 21/3. [14/3.*]) E. RONA.

Antoine Korczyński, *Bemerkungen über die katalytische Wirkung der Salze einiger Metalle bei den Reaktionen organischer Verbindungen*. In Verfolgung früherer Beobachtungen (vgl. KORCZYŃSKI, MROZIŃSKI u. VIELAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 182; C. 1920. III. 505) wurde die Einw. verschiedener Salze auf die B. von *p*-Nitrorhodanbenzol aus *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und KCNS untersucht. Es bildeten sich in allen Fällen Additionsprodd. von charakteristischer Farbe. Bei *m*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid sind diese Verb. relativ beständig, und die Ausbeute an *m*-Nitrorhodanbenzol ist dementsprechend schlecht. Zur Ermittlung der katalytischen Wrkg. wurde die Lsg. des Diazoniumchlorids in eine Lsg. eingetragen, welche 1 Mol. Metallechlorid und die berechnete Menge KCNS enthält; die Ausbeuten an *p*-Nitrorhodanbenzol betragen bei CrCl_3 6,6%, MnCl_2 10%, FeCl_3 80%, CoCl_2 53,0%, NiCl_2 30,0%, Cu (GATTERMANN) 60,0%, ZnCl_2 3,0%, MoCl_5 0, SnCl_4 0, WCl_6 20,0%, $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ 20,0%. Uran wirkt nur bei erhöhter Temp., auch die Vers. mit Cu sind nicht ohne weiteres vergleichbar. Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten der wirksamen Elemente sind derart, daß W und U drei- bzw. vierfaches Atomgewicht von Fe, Ni, Co, Cu besitzen. Während WILLGERODT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 35. 392; C. 87. 720) WCl_6 bei der Halogenierung des Bzl. wirkungslos fand, erhält man nach Vf. aus Bzl. und der für Hexabrombenzol berechneten Menge Br in Ggw. von WCl_6 oder W -Pulver *p*-Dibrombenzol. Ordnet man die bei der Halogenierung des Bzl. wirksamen Elemente nach dem Atomgewicht, so ist die Summe der Atomgewichte je zweier benachbarter Elemente gleich dem Atomgewicht eines anderen wirksamen Elements. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 283—90. 20/5. [3/3.] POZUAN, Univ.) RICHTER.

B. Anorganische Chemie.

Edgar Newbery, *Chlorüberspannungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2007; C. 1921. I. 719.) Um die vom Vf. aufgestellte Theorie weiterhin zu stützen, wurde die *Überspannung* zahlreicher Elektroden beim Freiwerden von Chlor ermittelt. Als „Chlorüberspannung“ einer Elektrode wird hierbei der Überschuß der elektromotorischen Rückkraft dieser Elektrode gegenüber einer Vergleichscholektrode im gleichen Elektrolyten verstanden. Als Vergleichselektrode wurde die n. Kalomelektrode gewählt. Um die genaue Beziehung zwischen dieser Elektrode u. der Chlolektrode ohne besondere Annahmen bzgl. Grenzpotential etc. zu ermitteln, wurde folgende Zelle untersucht: $(\text{PtCl}_2, n. \text{HCl} | n. \text{HCl} | n. \text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg})$. Reines elektrolytisches Cl_2 wurde zwecks B. einer Cl-Elektrode um eine platierte

Glaselektrode geleitet; die EK. der Zelle stieg innerhalb einer halben Stunde von 1,0460 auf 1,0530 Volt und blieb dann 2 Stdn. lang (bei 16°) innerhalb 0,5 Millivolt konstant. Folgende Elektroden wurden geprüft: *Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, C (Gaskohle und Achesongraphit), Sn, Pb, Sb, Ta, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Ir* und *Pt*. Von diesen Elektroden bleiben nur *C, Rh, Pd, Ir, Pt* unangegriffen durch anodisches *Cl*, *Au, Cr, Pd* und manchmal *Tl* zeigen deutliche Passivitätserscheinungen. *Sb, Ta, W* und manchmal *Tl* zeigen „valve action“. *Cu, Ag, Hg* und *Pb* bedecken sich langsam mit einer dicken isolierenden Schicht. Die übrigen Elektroden lösen sich leicht. Bei den Verss. war der Elektrolyt n. *HCl*; als Kathode wurde ein *Pt*-Blech benutzt. Von den untersuchten Elektroden bieten die *Kohlenelektroden* besonderes technisches und theoretisches Interesse. Mit einer frischen *C*-Elektrode erhält man zunächst infolge *Cl*-Absorption eine negative Überspannung. Auch nach der Sättigung bleibt die Überspannung klein (fast 0), bis sie, bei Anwendung einer mäßig hohen Stromdichte, plötzlich auf mehr als 0,4 Volt steigt. Bei weiterer Benutzung wächst die Überspannung noch weiter; die Oberfläche der Elektrode wird anscheinend angegriffen und graphitisiert. Überzieht man zur Vermeidung dieser Erscheinung die Elektrode mit geschmolzenem Paraffin, so wird die Absorption verhindert, und die Überspannung steigt unmittelbar auf Werte von mehr als 0,4 Volt, auch bei geringen Stromdichten. Bei sehr hohen Stromdichten ist die Überspannung geringer als die von nicht mit Paraffin behandelten Elektroden, und die Oberfläche wird stärker angegriffen. Mit Achesongraphitelektroden ist die *Cl*-Absorption offenbar sehr gering, aber die Überspannung steigt bald auf einen sehr konstanten Wert von ca. 0,18 Volt; erst nach langer Benutzung bei sehr hohen Stromdichten wird der konstante Wert 0,45 Volt erreicht. Paraffinierte Achesongraphitelektroden zeigen nur bei sehr niedrigen Stromdichten den niedrigeren Wert, sowie ein plötzliches Ansteigen auf einen ziemlich konstanten Wert von mehr als 0,4 Volt bei Erhöhung der Stromdichte. Bei hohen Stromdichten tritt ein weiteres rasches Steigen auf ca. 0,7 Volt ein; dieser Wert bleibt, trotz Oberflächenzerfall. *Platin* zeigt drei ausgesprochene Überspannungswerte; 0, 0,18 und 0,45 Volt. Wenn die Stromdichte den Wert 200 Milliampere/qcm erreicht, steigt die Überspannung plötzlich von nahezu 0 auf 0,45 Volt; dieser Wert bleibt bis 1000 Milliampere/qcm. Wird die Stromdichte dann verdoppelt, so wird die Anodenoberfläche brüchig, und die Überspannung nimmt bis 0,18 Volt ab. Dieser Wert bleibt bei hohen und mittleren Stromdichten bestehen, und der höhere Wert kann nur durch Entfernen, Reinigen und erneutes Polieren der Elektrode wieder hergestellt werden. Im allgemeinen ergibt sich aus den Verss., daß für gemäßigte elektrolytische Chlorierung *Pt*-Elektroden, insbesondere platinierter, bei niedrigen Stromdichten geeignet sind, während bei sehr kräftiger Chlorierung paraffinierte Graphitelektroden die einzigen sind, mit denen man die erforderlichen hohen Überspannungen erzielen kann.

Die für *Cl* erhaltenen Resultate gleichen auffallend den für *H*-Überspannungen beobachteten. Hieraus ist zu schließen, daß das früher formulierte Gesetz — Elemente in derselben Gruppe des periodischen Systems zeigen dieselben Überspannungen — auch auf die *Cl*-Überspannungen ausgedehnt werden muß. Das nun vorliegende gesamte experimentelle Material gestattet folgende Schlußfolgerungen zu ziehen: Überspannung entsteht nur, wenn Gase unter hohem Druck an einer Elektrode frei werden. Sie ist dieselbe für jedes Gas, mit positiver oder negativer Ladung. Die Potentialzunahme bei der Entfernung eines Elektrons aus einem Ion, das schon x positive Ladungen enthält, ist arithmetisch gleich der Potentialabnahme, die durch Zutritt eines Elektrons zu einem Ion verursacht wird, das schon x negative Ladungen enthält. Die Natur der Elektrodenfläche, das Elektrodenmaterial, die Natur und Löslichkeit des freigemachten Gases, die Stromdichte, Zeit etc. sind

Faktoren, die den in den Elektroden entstehenden Gasdruck beeinflussen; sie bestimmen also indirekt auch die Zus. der für die Überspannung verantwortlichen Verb. Die Überspannung ist, abgesehen von der indirekten Beeinflussung, unabhängig von dem als Elektrode gewählten speziellen Element, aber abhängig von der Valenz dieses Elements. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Überspannungsverb. einen Überschuß (oder ein Minus) an Elektronen haben, und daß die Zuführung eines jeden Elektrons eine bestimmte Zunahme des Einzelpotentials hervorruft; diese Zunahme hängt nur von der Zahl der in dem Atom der Elektrode oder Ion der Überspannungsverb. vorhandenen, lose gebundenen Valenzelektronen ab. Wahrscheinlich gilt folgendes Gesetz: Die Einzelpotentiale der Elemente sind periodische Funktionen ihrer Atomzahlen. (Journ. Chem. Soc. London 119. 477 bis 486. April. [8/1.] Kapstadt, Univ. Phys. Chem. Departm.) BUGGE.

L. S. Ornstein und H. C. Burger, *Der Absorptionskoeffizient von Jodlösungen im sichtbaren Spektrum I.* Die Absorptionsmessungen werden mit Galvanometer und Thermosäule vorgenommen. Als Lichtquelle diente eine Nitalampe. Der benutzte Monochromator lieferte ein Wellenlängegebiet von 20 bis 5 $\mu\mu$ Breite. Er ist nicht ideal und läßt etwas weißes Licht hindurch. Der Ausschlag des Galvanometers wurde registriert. Da der Absorptionskoeffizient sehr stark von der Wellenlänge abhängt, muß für verschiedene Wellenlängen die Messung bei stark verschiedenen Kont. ausgeführt werden. Für das von den Vf. untersuchte Gebiet gilt das BEERSche Gesetz. Dies wurde eingehend bei Jod in Chlf. bestätigt. Die Absorption ändert sich etwas mit der Zeit, offenbar infolge von Rkk. des Jods mit dem Lösungsmittel. Doch werden mit frischen Auflösungen reproduzierbare Werte des Absorptionskoeffizienten erhalten. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge wurde an den braunen Lsgg. von Jod in A. studiert, sowie für die violetten Lsgg. in CS₂ und Chlf. Die violetten und braunen Lsgg. unterscheiden sich stark sowohl bzgl. der Größe der Absorption wie bzgl. des Ortes des Absorptionsmaximums. In den violetten Lsgg. ist wahrscheinlich nur eine geringere Wirkung des Lösungsmittels vorhanden, da ihre Farbe zugleich die des Dampfes ist. Ferner wurden die roten Lsgg. von Jod in Bzl, Toluol und Xylol untersucht. Mit zunehmendem Mol.-Gew. verschiebt sich dabei das Absorptionsmaximum nach kleineren Wellenlängen. Diese Verschiebung geht mit einer Veränderung der ganzen Absorptionskurve Hand in Hand, die wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß bei höherem Mol.-Gew. des Lösungsmittels die Einw. des Jods auf das Lösungsmittel zunimmt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Nat. Afd. 29. 573—78. 30/10. 1920; Utrecht, Inst. f. Theoretische Physik.) BYK.

Alfons Klemenc, *Das Verhalten einer unangreifbaren Elektrode in dem zum Gleichgewicht führenden Vorgang* $3\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. An der Hand einiger Beispiele wird gezeigt, daß eine in das im Gleichgewicht befindliche System $\text{HNO}_3 - \text{HNO}_2 - \text{NO}$ eintauchende unangreifbare Elektrode bis zur 3 n. Säure vorwiegend auf den Vorgang $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3 \oplus \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{NO}_3'$ anspricht. Bei verd. Säuren tritt der Vorgang $\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \oplus \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_2'$ allmählich hervor. Die Annahme von PICK (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 182; C. 1920. III. 31), daß die Elektrode auf den Vorgang $2\text{NO}_2' + \oplus \rightleftharpoons \text{NO}_3' + \text{NO}$ anspricht, dürfte kaum aufrecht zu erhalten sein. Daß die Messungen von W. C. MOORE (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 333; C. 1913. I. 2090) mit den für den letzten Vorgang durchgeführten thermodynamischen Rechnungen übereinstimmen, ist wahrscheinlich auf die mit nicht genügender Sicherheit ausgeführte Gleichgewichtsbestimmung $3\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ von LEWIS und EDGAR (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 292; C. 1911. I. 1491) zurückzuführen. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 110—12. März 1921. [20/7. 1920.] Wien, Chem. Lab. d. Univ.) BÖTTGER.

E. Oliveri-Mandalà, *Über eine Zersetzung der salpetrigen Säure*. Wenn man eine Alkalinitridlg. mit Stickstoffwasserstoffsäure oder Na-Azid versetzt u. ansäuert, findet eine langsame, beim Erwärmen stürmische Gasentw. statt, die quantitativ nach der Gleichung: $\text{HNO}_2 + \text{N}_3\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ verläuft. Vermutlich entsteht primär das unbeständige Stickstoffsuboxyd (Nitrosodiazoid), $\text{N}_2 : \text{N} \cdot \text{NO}$. Die Rk. kann zum Nachweis von HNO_2 neben HNO_3 dienen. Man zerstört die salpetrige Säure in essigsaurer Lsg. mit N_3H oder N_3Na , verjagt den Überschuß von N_3H durch Kochen, überzeugt sich von der vollständigen Zerstörung der HNO_2 in einem Teil der Lsg. mit essigsaurer Lsg. von Naphthylamin und Sulfanilsäure und weist dann in der übrigen Lsg. HNO_3 mit den üblichen Reagenzien nach. (Gazz. chim. ital. 51. I. 138–40. März 1921. [Dezember 1920.] Palermo, Chem. Inst. d. Univ.)

POBNER.

Charles L. Burdick und E. Stanley Freed, *Das Gleichgewicht zwischen Stickoxyd, Stickstoffperoxyd und wässriger Lösung von Salpetersäure*. Die Hauptrrk. bei dem Vorgang der Absorption nitroser Gase, wie sie z. B. bei der NH_3 -Oxydation oder mittels des elektrischen Bogens erhalten werden, verläuft nach dem Schema:



Hierbei wird sehr rasch ein Gleichgewichtszustand erreicht. Vf. haben die Gleichgewichtsbedingungen dieser Rk. untersucht und den Absorptionsgrad und die Säurekonz. ermittelt, die mit nitrosen Gasen von bestimmten Konz. und Oxydationsgraden erzielt werden kann. Durch Kombination dieser Daten mit den Ergebnissen der Messung der Dampfdrucke von wss. Lsgg. von HNO_3 war es möglich, die freie Energie von HNO_3 -Dampf und HNO_3 in wss. Lsg. zu berechnen. Für die Praxis ergeben sich aus den Resultaten der Unters. folgende Schlußfolgerungen: Die Menge des in HNO_3 übergeführten NO , hängt ab von der Konz. des NO , im Gas, der Menge des schon vorhandenen NO , der Konz. der Säure und der Temp. In Ggw. von O_2 schreitet bei Konz., wie sie bei Gasen aus der NH_3 -Oxydation oder dem Bogenverf. vorkommen, die Reoxydationsrk. langsamer vorwärts als die Absorptions Rk., und zwar so langsam, daß bei wirksamer Berührung der Gase mit der Fl. die nitrosen Gase sich im wesentlichen jederzeit im Gleichgewicht mit der Fl. befinden, und die Konz. der Absorption nur zunehmen kann in dem Maße, wie sich das in dem Gas befindliche NO reoxydiert. Es ist daher wichtig zu wissen, wieviel % des NO_2 in einem gegebenen Gas in Berührung mit einer gegebenen Lsg. bei einer bestimmten Temp. in HNO_3 umgewandelt werden können. In einer Tabelle sind diese Daten, berechnet mittels der Konstanten $(P_{\text{NO}})/(P_{\text{NO}_2})^3$, zusammengestellt. Man ersieht aus der Tabelle z. B., daß für technische NO_2 -Gase die prozentuale Umwandlung mit der Verdünnung der Säure von 0% (keine Rk.) bis ca. 66,7% (vollständige Rk.) variiert; ferner daß HNO_3 oberhalb einer Konz. von 50% ein sehr schlechtes Medium für die Absorption und Umwandlung der Oxyde darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 518–29. März 1921. [29/12. 1920.] Cambridge, Mass. Inst. of Technol. Research Lab. of Phys. Chem.)

BUGGE.

Duncan Mac Rae und C. C. Van Voorhis, *Dampfdruck des weißen Phosphors von 44 bis 150°*. Vf. ermittelten den Dampfdruck von fl. weißen Phosphor im Bereich von 44–150° mittels der statischen Isoteniscope methode von SMITH und MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1412; C. 1911. I. 617). Das Verhältnis zwischen Temp. und Dampfdruck ist in diesem Bereich gegeben durch die Gleichung:

$$\log_{10} P \text{ (mm Hg)} = 7,9542 - 2757,5/T.$$

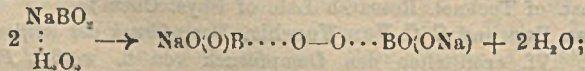
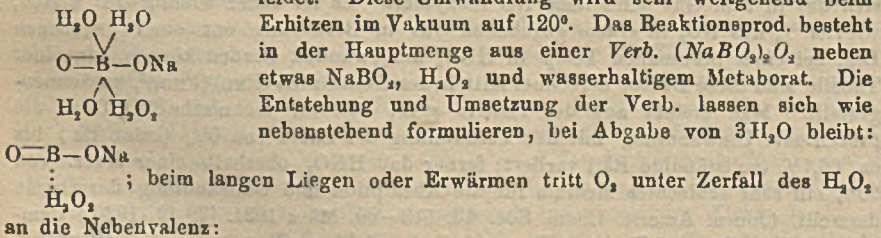
Die Fehlergrenze liegt hierbei zwischen 100 und 150° etwa bei 0,5% und wird unterhalb dieser Temp. wahrscheinlich etwas größer (aber nicht größer als 5% bei 44°). Die Messungsergebnisse entsprechen ungefähr den Resultaten der Messungen von CENTNERSZWER am festen P (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 99; C. 1913. II. 2092) und sind 30–60% höher als die Werte, die man durch Extrapolieren aus der

Gleichung von SMITS und BOKHORST (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 249; C. 1916. II. 167) für Temp. von 150–44° erbilt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 547–53. März [20/1.] Westinghouse Lamp Co. Research Lab. East Pittsburgh, Pa.) BÜGGÉ.

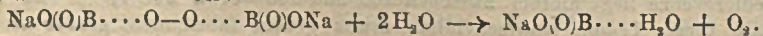
Max Kirn, *Die Dispersion des Wasserstoffs im Ultraviolet.* Bzgl. Versuchs-anordnung und Bewachung des Brechungsindex n aus den Versuchsdaten vgl. W. TRAUB (Ann. der Physik [4] 61. 533; C. 1920. I. 869), der die Dispersion von Luft bestimmte. Im Bereich der Hg-Lampe (5462–2303 Å.) lag die Arbeit von J. KOCH (Ark. för Mat., Astr. och Physik, 8. 20. 1912) vor. Vf. maß weiter bis 1854 Å. mit Hilfe von Al-Funken. Für die grüne Hg-Linie findet er $(n-1) \cdot 10^6 = 139,65$ (KOCH 139,66); die vierte Stelle ist sicher. Für $\lambda_{\text{vak.}} = 1854,637 : (n-1) \cdot 10^6 = 175,936$. Die Relativwerte sind auf 0,01% genau. Die Beobachtungen werden durch zwei Formeln mit guter Annäherung dargestellt. Die Messungen stimmen mit den KOCHschen Werten gut überein. Vergleich mit der Dispersionsformel von DEBYE ergibt einen steileren Verlauf der beobachteten Dispersionskurve als der errechneten. (Ann. der Physik [4] 64. 566–76. 31/3. 1921. [18/10. 1920.]) WOHL.

C. W. Bennett und W. S. Burnham, *Der passive Zustand der Metalle.* (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 377; C. 1916. II. 875.) Vf. geben neben einer ausführlichen Zusammenstellung der einschlägigen Literatur einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse, welche durch die bisherigen Unters. über den passiven Zustand der Metalle, insbesondere des Eisens, gewonnen worden sind. (Journ. Physical Chem. 21. 107–49. Februar. 1917. CORNELL Univ.) BÖTTGER.

Fr. Foerster, *Über Natriumperborat.* Nach Versuchen von V. Wetlesen und M. Geigenmüller. Dem Natriumperborat kommt die Formel $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nicht $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu. Letztere entspricht nicht dem Verh. des Salzes. Die Verb. erweitet sich nach der RIESENFELDSchen Rk. mit KJ als Additionsprod.; sie gibt keine J-Abscheidung, sondern nur O Entw. — Die Ausbeute an Perborat ist eine um so bessere, je mehr die OH' -Konz. der Lsg. in ihr das Bestehen von Metaborat erlaubt. — Beim Entwässern bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 oder P_2O_5 oder bei 50–55° entweichen zunächst $3\text{H}_2\text{O}$. Daran schließt sich ein langsamerer Vorgang, bei dem W. und O entweicht, während der Rückstand eine Änderung erleidet. Diese Umwandlung wird sehr weitgehend beim Erhitzen im Vakuum auf 120°. Das Reaktionsprod. besteht in der Hauptmenge aus einer Verb. ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{O}_2$) neben etwas NaBO_2 , H_2O_2 und wasserhaltigem Metaborat. Die Entstehung und Umsetzung der Verb. lassen sich wie nebenstehend formulieren, bei Abgabe von $3\text{H}_2\text{O}$ bleibt:



in geringerem Umfang geht die Umsetzung nach: $2 \begin{array}{c} \text{NaBO}_2 \\ \vdots \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{array} \longrightarrow 2 \begin{array}{c} \text{NaBO}_2 \\ \vdots \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} + \text{O}_2$ vor sich. Bei Berührung mit fl. W. geht der erstere Körper unter stürmischer O-Entw. in letzteren über:



Die elektrolytische B. von Perborat ist kein primärer Anodenvorgang, sondern geht sekundär durch Vermittlung des primär entstandenen Percarbonats vor sich. Durch Zutritt des H_2O_2 an das Metaborat erweist sich das entstehende Perborat

als Salz einer Säure von erheblich größerer Stärke als die Borsäure. Die praktische Bedeutung des Natriumperborats liegt in seiner geringen Löslichkeit. Diese erlaubt, aus einer 0,5%ig. H_2O_2 -Lsg. bei 0° etwa zwei Drittel desselben als kristallisiertes Perborat zur Abscheidung zu bringen. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 354—55. 8/7. [24/5.*]) JUNG.

E. Tomkinson, *Metallhydride und die Einwirkung von Wasserstoff auf Metalle*. I. Vf. bespricht die Darstellung der *H-Verbb. des Ca, Ba und Sr*, die Eigenschaften und Rkk. des *Calciumhydrids* und ihre technische Verwertung. (Chem. News 122. 241—43. 27/5. [15/4.] Barrow-in-Furness, Walney.) JUNG.

E. Ramann und H. Sallinger, *Umsetzungen in heterogenen Systemen*. Die Systeme: $K_2CO_3 | BaSO_4 \cdot K_2SO_4 | BaCO_3$; $K_2CO_3 | Ca_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 | CaCO_3$ und $K_2CrO_4 | AgJO_3 \cdot KJO_3 | Ag_2CrO_4$. Bzgl. „Ba-Salzsystem“ vgl. MEYERHOFFER (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 513—603; C. 1905. II. 1709), bzgl. „Ca-Salzsystem“ FOOTE (Ztschr. f. physik. Ch. 33. 740; C. 1900. II. 209).

Experimenteller Teil: Bei Zugabe von $BaCl_2$ -Lsg. zu überschüssigen gemischten ($K_2CO_3 + K_2SO_4$)-Lsgg. sowie bei Zugabe von $AgNO_3$ -Lsg. zu überschüssigen ($KJO_3 + K_2CrO_4$)-Lsgg. ergab sich das primären Fällungsgleichgewicht zwischen den Bodenkörpern $BaCO_3 : BaSO_4$, bezw. $AgJO_3 : \frac{1}{2} Ag_2CrO_4$ gleich dem Konz.-Verhältnis der in Lsg. befindlichen Anionen. Beim Ca-Salzsystem ließ es sich nicht messen, beim Ba-Salzsystem wurde es durch raschen Zusatz von A. fixiert, beim Ag-Salzsystem ließ es sich ohne weiteres bestimmen. In allen Fällen ging es in das wahre „Lösungsgleichgewicht“ mit nur einem gleichzeitig anwesenden Bodenkörper über. Der Umschlag von einem Bodenkörper zum anderen erfolgte im Ba-Salzsystem beim Verhältnis $K_2CO_3 : K_2SO_4 = ca. \frac{3}{11}$, mit abnehmender Gesamtkonz. der K-Salze nahm dieses „Teilungsverhältnis“ beschleunigt zu. Beim Ca-Salzsystem ist das Teilungsverhältnis $K_2CO_3 : K_2C_2O_4$ ebenfalls = ca. $\frac{3}{11}$; es hängt wenig von der Gesamtkonz. ab, mit steigender Temp. vermindert es sich linear in starkem Grade. Im Hg-Salzsystem ist das Teilungsverhältnis $K_2CrO_4 : KJO_3 = \frac{7}{1}$.

Theoretischer Teil: Auf Grund der Formeln von NERNST und A. A. NOYES stellen die Vf. das Löslichkeitsverhältnis von Bodenkörpern aus lauter gleichwertigen Ionen in Salzlsgg. der oben erwähnten Art als Funktion der Löslichkeit der Bodenkörper in reinem W. und des Dissoziationsgrades der überschüssigen Salze der Lsg. dar. Dieses Löslichkeitsverhältnis setzen die Vf. gleich dem Konz.-Verhältnis der Anionen, bei dem beide Bodenkörper gleichzeitig möglich sind, und können so das „Teilungsverhältnis“ berechnen. Die Formel gibt die Verhältnisse beim Ca- und Ag-Salzsystem und dem von C. KNÜPFER untersuchten $KCNS | TICl \cdot KCl | TICNS$ (Ztschr. f. physik. Ch. 26. 267; C. 98. II. 325) richtig wieder, wodurch Komplexbildung in diesen Fällen ausgeschlossen wird. Anwendung auf das von NOYES und KOHR untersuchte System $KOH | AgCl \cdot KCl | AgOH$ (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 336; C. 1903. I. 271) erweist die Annahme dieser Autoren, daß $AgOH$ in gesättigter Lsg. nur zu 70% dissoziiert sei, als überflüssig. Die Prüfung der Formel am Ba-Salzsystem führt zur Annahme eines Doppelsalzes $BaSO_4 \cdot mK_2SO_4$ in Lsg. oberhalb einer 0,016-n. K-Konz. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 103—50. 17/6. [20/4.] München, Forstl. Versuchs- u. Forschungsanstalt für Bodenkunde.) WOHL.

Ralph W. G. Wyckoff, *Überblick über die Theorie der Raumgruppen und ihre Anwendung auf das Studium der Kristallstrukturen*. Die für die Anwendung der Theorie der Raumgruppen auf die Ermittlung der Kristallstruktur wichtigen Einzelheiten werden kurz besprochen. Der Zusammenhang von Punktgruppen, Raumgittern und Raumgruppen wird durch einfache Beispiele erläutert. Die zwischen Raumgruppen und Kristallen bestehenden Beziehungen werden auseinandergesetzt

und diejenigen Modifikationen in den Ergebnissen der Theorie angegeben, die notwendig sind, wenn diese für eine allgemeine Methode zur Ermittlung der Krystallstruktur als Grundlage dienen soll. An dem Beispiel der Ermittlung der Struktur des *Magnesiumoxyds* (vgl. nachst. Ref.) soll vom Vf. gezeigt werden, in welcher Weise diese Beziehungen bei Kenntnis aller möglichen Fälle von speziellen Punktlagen für die einzelnen Raumgruppen zur Auswertung verwendet werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] I. 127—37. Februar 1921. [Oktober 1920]. Washington. Geophys. Lab. CARNEGIE Institution.) SPANGENBERG.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur des Magnesiumoxyds*. Röntgenogramme von gepulvertem MgO führten zur Feststellung, daß die $NaCl$ -Struktur vorzuliegen scheint; die Lösung war jedoch nicht eindeutig. Vf. begründet mittels Lauephotogrammen und BRAGGScher Spektralmessung und mit Hilfe der Betrachtung aller möglichen Fälle von speziellen Punktlagen von Mg und O (vgl. vorst. Ref.), daß die $NaCl$ -Anordnung zwar die einzige einfache Struktur ist, die den experimentellen Daten genügt. Außerdem aber würden diesen auch noch zwei Anordnungsmöglichkeiten mit tetartoedrischer Symmetrie, ebenfalls mit 4 Molekülen im Elementarparallelepiped, und ferner zwei weitere mit holoedrischer Symmetrie und 32 Molekülen im Elementarparallelepiped genügen. Diese anderen Möglichkeiten weichen aber nur wenig von der $NaCl$ -Anordnung ab; eine endgültige Entscheidung kann bei den zurzeit verfügbaren experimentellen Daten nicht gefällt werden. (Amer. Journ. Science SILLIMAN [5] I. 138—52. Februar 1921. [Oktober 1920.] Geophys. Lab. CARNEGIE Institution. Washington.) SPANGENBERG.

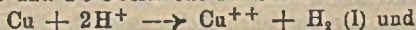
E. Oliveri-Mandalà, *Über das Doppelpyrophosphat von Eisen und Natrium*. Für das *Natriumferripyrophosphat*, das schwer rein zu erhalten ist, werden verschiedene Formeln angegeben. Ein reines Präparat enthält man, wenn man unter starkem Rühren die Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit noch feuchtem Ferripyrophosphat sättigt und die filtrierte Lsg. mit A fällt. Es hat die Zus. $Fe_2(P_2O_7)_2 \cdot 3Na_4P_2O_7 \cdot 14H_2O$. Wenn man $FeCl_3$ zu einer wss. Lsg. von Na -Pyrophosphat gibt, fällt Ferripyrophosphat, das sich in dem überschüssigen Na -Salz wieder löst, bis das Verhältnis $2FeCl_3 : 3Na_4P_2O_7$ erreicht ist; wenn man aber frisch gefälltes Ferripyrophosphat in Na -Pyrophosphat löst, kommt man zu dem Verhältnis $Fe_2(P_2O_7)_2 : 3Na_4P_2O_7$. Das entstehende Salz ist ein Komplexsalz, $[Fe_2(P_2O_7)_2]Na_6$, das dem Ferricyanalkalium, $[Fe_2(CN)_{12}]K_6$, entspricht. Nach der Klassifikation von WEBNER handelt es sich um ein Deriv. einer Isopolysäure. Vf. hat eine Reihe von Löslichkeitsverss. gemacht, die in Tabellen wiedergegeben sind u. folgendes zeigen: das obengenannte Löslichkeitsverhältnis, $Fe_2(P_2O_7)_2 : 3Na_4P_2O_7$, ist unabhängig von der Konz. der $Na_4P_2O_7$ -Lsg. Die Löslichkeit von $Fe_2(P_2O_7)_2 + 9H_2O$ in W . beträgt bei 25° 0,0050, bei 50° 0,0082 g-Molekül im Liter. Die Löslichkeit von $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ in W . beträgt bei 0° : 3,2; 10° : 3,9; 20° : 6,2; 30° : 9,9; 40° : 13,5 u. 50° : 17,4 g-%. 1 g-Molekül *Ferripyrophosphat* löst sich in 1,17—1,31 g-Molekülen Na Citrat (28°), 1 g-Molekül *Natriumferripyrophosphat* dagegen in 18,5—20,0 g-Molekülen Na -Citrat ($26,5^\circ$). Das Komplexsalz, das sich beim Lösen in Ferripyrophosphat in Na -Citrat bildet, entspricht ungefähr dem Molekularverhältnis 1:1. $NaCl$ setzt die Löslichkeit des Natriumferripyrophosphats in W . stark herab. (Gazz. chim. ital. 51. I. 130—37. März 1921. [Dez. 1920.] Palermo, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Arthur A. Noyes und Leighton B. Smith, *Die Dissoziationsdrucke von Eisennitriden*. Vf. beschreiben ein Verf. zur Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen der Rk. zwischen *Eisen*, *Ammoniak*, festen *Eisennitriden* und *Wasserstoff* bei 460° : $4Fe + 2NH_3 = 2Fe_2N + 3H_2$. Sie ließen NH_3 , bezw. H_2 , in das Fe und Fe -Nitrid enthaltende Reaktionsrohr, entnahmen und kühlten nach einer bestimmten Zeit rasch eine gewisse Menge Gas und analysierten sie. Es wurden jeweils 2 Paare von Verss. angestellt (einer von der NH_3 -Seite

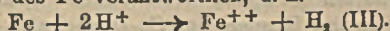
und einer von der H_2 -Seite), dann der Ofen rasch abgekühlt und Nitridproben entnommen und analysiert. Es ergab sich, daß die durch den Ausdruck $(p_{NH_3})^2/(p_{H_2})^3$ gegebene Gleichgewichtskonstante mit der in der festen Phase vorhandenen Menge N_2 variierte. Mit wachsendem N_2 -Gehalt blieb dieser Ausdruck konstant ($= 1,0$), bis das Atomverhältnis $N:Fe = 1:9$ wurde; darauf nahm es rasch zu, nämlich auf 5,2 für $N:Fe = 1:7,7$ und auf 30 für $N:Fe = 1:4,9$; schließlich nahm es für $N:Fe = 1:2,6$ den kleineren Wert 2,1 an. Diese Ergebnisse sprechen für die B. eines Nitrides von geringem N -Gehalt (vielleicht Fe_9N), ferner für die B. entweder eines metastabilen Nitrides (wie Fe_4N) in fester Lsg. mit dem erstgenannten Nitrid oder von zwei getrennten metastabilen Nitriden (wie Fe_9N u. Fe_4N) als getrennte feste Phasen, u. schließlich für die B. eines stabilen Nitrids, wahrscheinlich des bekannten Fe_3N . Durch Kombination der Gleichgewichtskonstanten mit der Konstanten $(p_{NH_3})^2/p_{N_2}$, $(p_{H_2})^3$ für die B. von NH_3 kann der Dissoziationsdruck p_{N_2} der Nitride in diesen verschiedenen festen Phasen berechnet werden; folgende Werte wurden gefunden: 20000, 102000, 590000 und 41000 Atmosphären. Durch die vorliegende Arbeit ist die Möglichkeit erwiesen, durch Unters. metastabiler Gleichgewichte die Gleichgewichtsbedingungen von Rkk. zu ermitteln, die sonst der Messung nicht unmittelbar zugänglich sind; es war im vorliegenden Falle möglich, annähernd die Gleichgewichtskonstante der Eisen-Ammoniakrkk. bei einem Druck von 1 Atmosphäre unter Bedingungen zu bestimmen, unter denen, falls vollständiges Gleichgewicht eingetreten wäre, alles bis auf ca. 0,1% NH_3 dissoziiert sein würde, und unter denen das Eisennitrid mit seinem Dissoziationsdruck von wenigstens 20000 Atmosphären sich überhaupt nicht bilden würde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 475—81. März 1921. [6/12. 1920]. Cambridge, Mass. Inst. of Technol. Research Lab. of Phys. Chem.)

BUGGE.

Frederik K. Bell und Walter A. Patrick, *Der Einfluß des Kupfers auf die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens in Säuren*. Vff. haben die Geschwindigkeit der Auflösung von reinem elektrolytischen u. reinem reduzierten Eisen, sowie von 0,1, 0,3, 0,5, 1,0 und 5% Cu enthaltenden Kupferlegierungen des letzteren in 28,7%ig. HCl bei 20° ermittelt. Im Vergleich zum reinen reduzierten Fe zeigt die Auflösungs-geschwindigkeit der Legierungen mit zunehmendem Cu Gehalt eine bestimmte Abnahme. In allen Fällen (mit Ausnahme des elektrolytischen Fe) erreicht die Geschwindigkeit einen konstanten Höchstwert. Es wurde ferner die Auflösungs-geschwindigkeit von reinem reduzierten Fe, das sich in Berührung mit *Platin*, *Silber* und *Kupfer* befand, in 28%ig. HCl bei 20° gemessen. Pt und Ag zeigten keinen Einfluß, während Cu die Geschwindigkeit beträchtlich herabsetzte. Verss. mit 57%ig. H_2SO_4 ergaben ungleichmäßige und nicht verwertbare Resultate. Die verzögernde Wrkg. des Cu in HCl wird folgendermaßen erklärt: Die Auflösung von Cu in starken Säuren ist möglich infolge B. von Komplexen mit der betreffenden Säure, wobei die Cu-Ionenkonz. so weit herabgesetzt wird, daß H -Ionen elektrisch entladen werden können. Das aufgelöste Cu bleibt jedoch in Ggw. von Fe nicht in Lsg., sondern wird in fein verteiltem Zustand ausgefällt. In diesem Zustande wird es durch Säuren leichter angegriffen und infolgedessen wieder aufgelöst, so daß es zwischen Lsg. und Fe-Oberfläche im Sinne der Rkk.



„oszilliert“. Rk. II verläuft sehr rasch, u. Rk. I ist für die Verzögerung der Auflösungs-geschwindigkeit des Fe verantwortlich, d. h.



(Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 452—65. März 1921. [5/11. 1920.] Baltimore, Maryland. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

Richard Thomas und Edward Thomas Williams, *Die katalytische Oxydation von Ferrosalzen in sauren Lösungen*. Es wurden Lsgg. von FeCl_2 in HCl nach Zugabe von NaNO_2 mit O_2 geschüttelt. Die Absorptionsgeschwindigkeit des O_2 war proportional der Konz. des Katalysators, umgekehrt proportional der Konz. des FeCl_2 und unabhängig von der Konz. der HCl ; sie verdoppelte sich, wenn die Temp. um 10° gesteigert wurde. — Die B. des Komplexes $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$ verzögerte die Oxydation von FeCl_2 , während die Rk. zustande gebracht wurde durch die Vereinigung des Katalysators mit O . (Journ. Chem. Soc. London 119. 749—58. [18/3.] Port Sunlight, Cheshire, Messrs. LEVER BROS; Ltd.) SONN.

G. Paris, *Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung durch Entgasung des Wassers*. Zuerst werden die verschiedenen Theorien besprochen. Der Einfluß der im W. gelösten Luft, die veraltete Theorie der Katalyse durch CO_2 u. die Theorie der direkten Vereinigung. Der beschleunigende Einfluß von im W. gelösten Säuren, der verzögernde von Basen u. der Einfluß von Salzen wird erörtert. Galvanische und thermoelektrische Ströme sind ohne Einfluß. Die Bedeutung der Natur des Metalls. In einer Zusammenfassung wird hervorgehoben, daß der im W. gelöste O von überragendem Einfluß auf die Korrosion ist, u. daß diese da am stärksten ist, wo W. und Luft gleichzeitig bestehen können. Zur Verhütung der Korrosion wird die *Entgasung* des benutzten W. angewandt, sie kann durch Bewegung, Vakuum u. Temperaturerhöhung erreicht werden. Die App. verschiedener Systeme zur Entgasung des W. werden an Hand von Zeichnungen und Photographien besprochen. (Chimie et Industrie 6. 11—32. 1/7.) ZAPFNER.

C. Harries, *Über die Reinigung von Quecksilber*. Vf. hat für die *Reinigung* größerer Mengen Hg seit Jahren die Oxydation durch Luft angewendet. In einem Rundkolben wird durch das auf 150° erhitze Hg Luft durchgesaugt. Um Verluste durch Verdampfen bei dem entstehenden Unterdruck zu vermeiden, schaltet man zwischen Pumpe u. Reaktionsgefäß einen stark gekühlten „Entschlangenkühler“ oder preßt statt Saugen Druckluft durch das Hg . Nach dem Abfiltrieren schüttelt man die abgeschiedenen Oxyde zur Gewinnung des fein verteilt hängengebliebenen Hg mit konz. HCl durch. Zur weiteren Reinigung destilliert man das Hg aus einem gewöhnlichen Fraktionskolben, den man mit Asbestpapier belegt, ab. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 359. 12/7. [27/6.]) JUNG.

A. E. H. Tutton, *Monokline Doppelseleniate der Kupfergruppe*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 156; C. 1920. I. 26.) Die Arbeit umfaßt die vier Doppelseleniate der Reihe $\text{R}_2\text{M}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wo M Kupfer und R, bzw. K, Ru, Cs und NH_4 . Das erforderliche Kupferseleniat wurde durch Fällung einer bekannten Menge Kupferhydrat aus CuSO_4 -Lsg. mittels NaOH und Auflösung nach erfolgter Auswaschung in der berechneten Menge Selensäure dargestellt. K- und NH_4 -Seleniate standen zur Verfügung; Ru- und Cs-Seleniat wurden durch Lsg. der Carbonate in Selensäure dargestellt. Zur Darst. der Doppelsalze wurden die beiden Salzlsgg. mit einem Zusatz von freier Selensäure vermischt, wobei die Hexahydrate der Doppelsalze krystallisierten. Sie sind sämtlich lichtblau. Für die vier Doppelsalze beschreibt Vf. das Krystallsystem, die Achsenwinkel, die Achsenverhältnisse, die beobachteten Formen, den Krystallhabitus, die beobachteten Flächenwinkel, die Spaltbarkeit, die topischen Achsenverhältnisse, die Orientierung des optischen Ellipsoides, die optischen Achsenwinkel, die Dispersion der Mittellinien, die Brechungsexponenten, die Achsenverhältnisse des optischen Ellipsoides; die Krystalle gehören sämtlich der fünften Klasse an und sind holoedrisch-prismatisch. D_{20}^{Na} des K-Salzes ist 2,539, des Ru-Salzes 2,839, des Cs-Salzes 3,074, des NH_4 -Salzes 2,223. In der Gruppe der Cu-Doppelsalze ist die relative Entw. des basischen Pinakoids und des klinodomaalen Prismas charakteristisch, von denen das erstere im K-Salz, das letztere im Cs-Salz vorwiegt, während das Ru-Salz eine

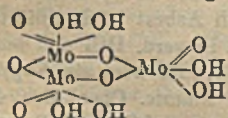
Mittelstellung einnimmt. Das NH_4 -Salz verhält sich ähnlich wie das Ru-Salz. Der monokline Achsenwinkel für das Ru-Salz ist nahezu das Mittel zwischen dem der K- und Cs-Salze; der des NH_4 -Salzes der gleiche wie der des Cs-Salzes. Die morphologischen Achsenverhältnisse des Ru-Salzes liegen zwischen denen des K- und Cs-Salzes. Das gleiche gilt von 38 durchgemessenen Winkeln. Die Winkeländerungen beim Ersatz von K durch Cs sind doppelt so groß wie beim Ersatz von K durch Rb. Sie sind direkt der Änderung des At.-Gew. oder der Atomzahl proportional. Die Winkeländerung bei Einführung von NH_4 liegt zwischen denen bei Einführung von Rb, bzw. Cs. Die Krystallwinkel in der Cu-Gruppe sind absol. von denen in den anderen Gruppen beträchtlich, bis zu einem Grad, verschieden. Die D. nimmt mit dem Mol.-Gew. zu. Das Molekularvolumen der drei Alkalimetallsalze wächst in beschleunigtem Tempo mit dem At.-Gew., bzw. der Atomzahl. Ersatz von S durch Se bedingt Erhöhung des Molekularvolumens. Die Cu-Gruppe ist durch einen großen Spielraum der Volumänderung beim Ersatz von S durch Se ausgezeichnet, wenn man von einem Alkalisalz zum anderen übergeht. Die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle der Krystalle wachsen mit der Atomzahl. Alle vier Salze zeigen eine vollständige Spaltbarkeit längs des Orthopinakoides. Die Brechungsexponenten nehmen beim Ersatz von K durch Rb und weiter durch Cs zu. Die Doppelbrechung bedingt hierbei Komplikationen. Deutlicher werden die Verhältnisse durch Einführung der Molekularrefraktion und Dispersion nach LORENZ, bzw. GLADSTONE und DALE. Der Gang der Eigenschaften innerhalb der Gruppe ist wesentlich der gleiche wie in den übrigen Gruppen, in denen Mg, Zn, Fe, Ni oder Co an Stelle von Cu steht. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 67—95. 1/10. [2/6.] 1920.) BYK.

Hermann V. Tartar und Waldo L. Semon, *Die Reaktion zwischen Kupfer und Stickstoffperoxyd*. Vf. haben reines *Stickstoffperoxyd* bei 25° über fein verteiltes *Kupfer* geleitet u. die bei dieser Rk. gebildeten Prodd. untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, daß *Kupfernitroxyl*, Cu_2NO_2 , hierbei nicht gebildet wird. Es entsteht ein Gemisch, u. zwar bildet sich wahrscheinlich an der Oberfläche des Kupfers wasserfreies *Cupronitrat*. Die Analyse des durch Einw. von NO_2 auf Cu entstehenden Prod. ergab unmittelbar nach der Rk. für das Atomverhältnis N : O den Wert 1 : 3, entsprechend dem Nitratradikal. Der Luft ausgesetzt, verliert das Prod. ein Gas (NO oder NO_2); beim Erhitzen auf 70° gibt es NO_2 ab u. hinterläßt einen Rückstand von Cu u. CuO . — Durch Auflösen von chemisch reinem Cuprochlorid in konz. HCl, Red. durch Erhitzen mit elektrolytischem Cu, Filtrieren der Lsg. durch Asbest in destilliertes, O_2 -freies W., Abfiltrieren des ausgefallten Cu_2Cl_2 , Auflösen in verd. HCl und langsames Eingießen der farblosen Lsg. in eine verd. Lsg. von NaOH wird ein *Kupferoxydulhydrat* von der Zus. $4\text{Cu}_2\text{O}$, H_2O erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 494—500. März 1921. [17/12. 1920.] Seattle, Wash. Univ. Departm. of Chem.) BUGGE.

J. J. Dobbie und J. J. Fox, *Die Absorption des Lichtes durch Elemente im Dampfzustand: Selen und Tellur; Quecksilber, Zink, Cadmium; Phosphor, Arsen, Antimon* (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 95. 484; C. 1919. III. 474). Die Vers.-Anordnung war die gleiche wie bei den früheren Verss. mit Schwefel, nur daß die Röhren soweit wie möglich mittels einer Sprengelpumpe evakuiert waren, Bei Se nimmt die Absorption von 510° bis über 650° zu, um dann bis 850° abzufallen. Dann tritt bis zur höchsten beobachteten Temp. 1350° keine Änderung mehr ein. Die Absorptionsänderungen sind von deutlichen Farbänderungen begleitet. Das Se-Spektrum besitzt viele schmale und scharfe Absorptionsbanden und den gleichen kannelierten Charakter wie das Schwefelspektrum. Zwischen der Absorptionskurve und der anderweitig bekannten D.-Kurve des Se besteht eine nahe Beziehung. Das Maximum der Absorption fällt bei Se wie auch bei Schwefel mit einer dem Molekül Se_2 , bzw. S_2 entsprechenden D. zusammen. Bei 900°

werden beide Elemente zweiatomig. Te verhält sich sehr ähnlich wie Se, aber wegen der schwierigeren Verdampfung dieses Elementes konnten Beobachtungen nur in einem kleineren Temp. Intervall vorgenommen werden. Bei 1250° dürfte der Dampf dreiatomig sein wie die Dämpfe von Se und S bei 650°. In der Reihe S, Se, Te nimmt das Absorptionsvermögen mit dem At.-Gew. zu; 8 mg Te können so das ganze sichtbare Spektrum auslöschen, während man bei S mit derartigen Mengen das Spektrum sehr bequem studieren kann. Es wird eine Liste der beobachteten Absorptionsbanden von Se und Te gegeben. Die Elemente Hg, Zn und Cd unterscheiden sich wesentlich von denen der S-Gruppe dadurch, daß sie für das ganze Gebiet eines NERNSTschen Fadens, d. h. etwa bis 3100 Ångström durchsichtig sind. Auch tritt mit Temp.-Erhöhung hier keine Vermehrung der Absorption ein. Endlich ist auch die Menge der Substanz von keinem wesentlichen Einfluß auf die Absorption. Das Durchlässigkeitsgebiet von P zieht sich von 420° bis zu 1310° mit steigender Temp. zusammen und weicht so von 3300 bis zu 3730 Ångström zurück. As verhält sich ähnlich. Infolge seiner schwierigeren Verdampfung konnte Sb nur zwischen 800° und 1300° beobachtet werden, wobei es sich wie die beiden anderen Elemente der Gruppe verhält. Bei schwer verdampfenden Elementen empfiehlt es sich, die Beobachtungen mit der höchsten Temp. zu beginnen und bei fallender Temp. weiter zu beobachten. Vf. nehmen an, daß wie in der S-Gruppe so auch in der P-Gruppe die zunehmende Absorption mit steigender Temp. mit der Aufspaltung komplizierter Moleküle zusammenhängt. Absorptionsbanden oder sonstige selektive Absorption kommen in der P-Gruppe nicht vor. Nimmt die Absorption mit der Temp. nicht zu, so ist das Element im Gaszustande einatomig. Das Verh. der Absorption bestätigt also bei Hg-Dampf die von anderer Seite her bekannte Einatomigkeit. Bei Zn und Cd treten nicht ausschließlich einfache Atome auf. Elemente, bei denen die Absorption mit der Temp. regelmäßig zunimmt, sind im allgemeinen vieratomig; Elemente mit Absorptionsmaximum bei einer bestimmten Temp. haben Moleküle mit einer Atomzahl 2 oder 3. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 147—53. 3/11. [10/6.] 1920.) BYK.

L. Forsén, *Systematik und Konstitution der Derivate der Molybdänsäure*. Alle bekannten Molybdate lassen sich von zwei Säuren, $\text{Mo}_3\text{O}_9\text{H}_6$, Molybdänsäure, und $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{H}_4$, Metamolybdänsäure, ableiten. Aus dieser Formel der Molybdänsäure ergeben sich die Hexa-, Tri-, Dimolybdate, Salze ohne Namen und die Orthomolybdate mit ansteigendem Gehalt an Metall. Für die Molybdänsäure schlägt



Vf. nebensteh. Ringformel vor. Daraus ergibt sich die Möglichkeit von Stellungsisomeren, aus der sich die Existenz zweier Modifikationen der Molybdänsäure und des Kaliumtrimolybdates, die sich durch verschiedenes Vermögen, W. abzuspalten, unterscheiden, erklärt. Vielleicht ist auch die Verstärkung der Drehung organischer Säuren bei ihrer Vereinigung mit Molybdänverb. darauf zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 215—17. 24/1. [17/1.*]) ZAPPNER.

L. Forsén, *Systematik und Konstitution der Derivate der Molybdänsäure. II*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 215; s. vorsteh. Ref.) Bei der Unters. der verschiedenen Molybdate ergibt sich, daß die Tetramolybdate, $4(\text{MoO}_3)_2\text{M}_2\text{O aq}$, und die Octomolybdate, $8(\text{MoO}_3)_4\text{M}_4\text{O aq}$, Salze einer anderen als der in der vorigen Arbeit besprochenen Molybdänsäure sind. Aus Isomorphien ergibt sich für die Tetrawolframate ein Gehalt von 12 Atomen Wolfram und weiter aus der Analogie von W- und Mo-Verb. für Tetra- und Octomolybdate 12 Atomen Molybdän, es sind Salze der sechsbasischen Metamolybdänsäure, $(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6\text{H}_6$. Durch W. kann sie leicht in gewöhnliche Molybdänsäure übergeführt werden, durch Erwärmen mit Salz- und wenig Salpetersäure hat Vf. die entgegengesetzte Umwandlung aus-

geführt. Die Metamolybdänsäure ist also ein Kondensationsprod. aus 4 Mol. Molybdänsäure, $(\text{Mo}_{12}\text{O}_{45}\text{H}_{12})\text{H}_6$ (Konstitutionsformel im Original.) Die angeführten Salze sind Anhydride. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 327—30. 7/2. [31/2.*]) ZAP.

F. Krauss, *Über Hexachlororutheneate*. Vf. versucht aus den Lsgg. von Rutheniumchlorid und Alkalichlorid (KCl, RbCl, CsCl) direkt Alkalihexachlorosalze darzustellen. Es gelingt die Darst. der Caesiumverb. Daraus wird der Schluß gezogen, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen der Darst. der Hexachlororutheneate organischer Ammoniumderivate und der Alkalihexachlororutheneate, wie bisher angenommen, nicht besteht. Die dargestellte *Ruthenium-Caesiumverb.* gehört einem neuen Typus der komplexen Rutheniumverbb. von der Formel $\text{X}_3[\text{RuCl}_6]\text{H}_2\text{O}$ an. Aus den salzsauren Lsgg. des Cs- und Rb-Salzes des Ru wird das Ru durch H_2S vollkommen gefällt, was bisher bei anderen Verbb. nicht beobachtet werden konnte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 111—20. 17/6. [Jan.] Braunschweig, Chem. Inst. der Techn. Hochschule) GERLACH.

Heinrich Remy, *Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde des Rutheniums und des Osmiums*. Bei seiner Arbeit über Rutheniumverbb. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 229; C. 1921. I. 561) kann Vf. die Behauptung von RUFF und MUGDAN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 98. 143; C. 1919. I. 338) nicht bestätigen. Er prüft nun das Verh. von Osmiumtetroxyd gegen HCl genau nach und kommt zu dem Resultat, daß es von Salzsäure, D. über 1,16, bei Zimmertemp. unter Chlorentw. zers. u. in die vierwertige Stufe übergeführt wird. Verdünntere Säure, wie sie RUFF (laut brieflicher Mitteilung D. 1,124) anwandte, ist ohne Einw. Das Rutheniumtetroxyd wird noch leichter zers. und geht dabei in dreiwertigen Zustand über. Die Versuchsanordnung ist im allgemeinen die von MUGDAN benutzte. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 341—52. März. 1921. [6/12. 1920.] Göttingen, Univ.-Inst.) ZAPNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Liebisch und H. Rubens, *Über die optischen Eigenschaften einiger Kristalle im langwelligen ultraroten Spektrum. 3. Mitteilung.* (2. Mitt. vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 876; C. 1920. I. 108.) Es werden in Ergänzung noch einige Messungsreihen wiedergegeben, die sich auf Wurtzit, Zirkon, Rutil, Strontianit und Kryolith beziehen. — 1. Wurtzit (Zn, Fe, Cd) S. Eine $4,5 \times 4,8$ cm große Platte (von schwarzbrauner Strahlenblende von Příbram) aus einem faserigen Aggregat mit basischer Spaltbarkeit parallel der Faserrichtung wurde, da diese ziemlich unregelmäßig verläuft, nur mit natürlicher nicht auch mit polarisierter Strahlung untersucht. Im Vergleich mit dem in der 2. Mitteilung angegebenen Reflexionsvermögen von regulärer Zinkblende bleibt von 27μ an das des Wurtzits hinter dem der Zinkblende zurück. Der Verlauf der Reflexionskurven von Zinkblende und Wurtzit ist sehr ähnlich (hohes Maximum bei 32μ , bei wachsender Wellenlänge asymptotische Annäherung an fast gleichen Grenzwert). DEE. für Zinkblende = 8,3, für Wurtzit = 8,2, bei genügender Übereinstimmung mit dem für HERTZsche Wellen gemessenen Wert 7,85. — 2. Zirkon, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Die früheren Resultate (2. Mitteilung) erschienen den Vf. nicht einwandfrei, weil die untersuchte Platte viel eingesprengtes fremdes Material enthielt. Die mangelhafte Übereinstimmung der von W. SCHMIDT gemessenen DE. mit dem entsprechenden von den Vf. gefundenen Werte konnte vielleicht hierauf zurückzuführen sein. Der neue Kristall war einschlußfrei, aber erheblich kleiner, so daß die parallel zur Achse geschnittene Platte aus 10 Stücken mosaikartig zusammengesetzt werden mußte. Eine hierdurch notwendige Korrektur des Reflexionsvermögens macht auch die neuen Werte auf 1—2% unsicher. Die neuen Werte sind von 30μ ab erheblich höher als die früheren; aus den Reflexions-

vermögen für die langwellige Hg-Dampfstrahlung berechnen sich die Werte der optisch gemessenen DE. zu 10,7 für den ordentlichen, zu 10,4 für den außerordentlichen Strahl (gegenüber früher 8,4, bzw. 8,7). Die Übereinstimmung mit den elektrisch gemessenen Werten (12,8 senkrecht, 12,6 parallel der optischen Achse) ist jetzt besser, auch der Sinn der Doppelbrechung ist nunmehr der gleiche. Die Ursache des Zurückbleibens der neuen optischen Werte hinter den elektrisch gemessenen ist noch aufzuklären. — 3. Rutil, TiO_2 . Nach W. SCHMIDTS Messungen besitzt das Mineral von allen bisher untersuchten Körpern die größten Werte der DE. Eine Platte 5×6 cm parallel zur optischen Achse aus 2 Stücken zusammengesetzt (Material von Graves Mountain, Lincoln Co, Georgia, U. S. A.), zeigte, außer sehr feinen, einige gröbere Sprünge, die eine geringe Korrektur der beobachteten Reflexionsvermögen erforderten. In dem Wellenbereich zwischen 1μ und 8μ wurde ein Spiegelspektrometer mit Flußspatprisma, zwischen 8μ und 21μ ein solches mit Sylvitprisma benutzt. Zwischen 20μ und 27μ wurden wie früher Messungen im Gitterspektrum ausgeführt (1. Mitteilung). Die Polarisation der verwendeten Strahlung wurde, ebenfalls wie dort angegeben, durch Reflexion an einem Selenapiegel bewirkt. Im Bereich der größeren Wellenlängen wurde die Unters. mit Reststrahlen durchgeführt. Von $0,5 \mu$ bis 11μ treten keine erkennbaren Streifen metallischer Reflexion auf. Die Kurven zeigen bei $11,1 \mu$ für den ordentlichen, bei $11,7 \mu$ für den außerordentlichen Strahl ein tiefes Minimum, danach einen steilen Anstieg in ausgedehnte Gebiete starker metallischer Reflexion, mit Reflexionsvermögen von über 95%. Während die Reflexionskurve des ordentlichen Strahles zwei besonders stark ausgeprägte Maxima (von 13— 19μ und bei 39μ) mit Teilmaximis aufweist, zeigt die des außerordentlichen Strahles nur ein einziges, sehr ausgedehntes Gebiet metallischer Reflexion auf von 16— 30μ . Danach sinken beide Kurven langsam und asymptotisch auf den am äußersten Ende des Spektrums beobachteten ungemein hohen Wert des Reflexionsvermögens von 64,4% für den ordentlichen und 73,3% für den außerordentlichen Strahl herab. Diesen hohen Endwerten entsprechen DEE. von 83, bzw. 167, die nur wenig hinter den von SCHMIDT mittels HERTZscher Wellen gemessenen Werten 89, bzw. 173 zurückbleiben. — 4. Strontiant, SrCO_3 . Eine Platte, 6×6 cm, aus strahlig faserigem Aggregat von Drensteinfurt, Westfalen, hatte einige Sprünge und Löcher, so daß eine Korrektur von 5% notwendig wurde. Da die Faserrichtung im größten Teile der Platte parallel verlief, wurde auch mit polarisierter Strahlung untersucht. Die Reflexionskurven für den parallel und senkrecht zur Vertikalachse schwingenden Strahl zeigen je ein stark ausgeprägtes Maximum bei 47, bzw. 42μ . Die Kurven erinnern an diejenigen des isomorphen Witherits (BaCO_3 ; 2. Mitteilung). DE. für Strontianit nach optischer Bestimmung zu 6,6, bzw. 6,5 gefunden, für HERTZsche Wellen noch nicht bestimmt. — 5. Kryolith, $3\text{NaF} + \text{AlF}_3$. Eine $5,8 \times 6,5$ cm große Platte von Ivigtut, Grönland, war von zwei Scharen von feinen Zwillinglamellen durchsetzt. Die gemessenen Reflexionsvermögen beziehen sich auf die parallel und senkrecht zur einen Lamellenrichtung f schwingende Strahlung. Das Reflexionsvermögen erreicht an keiner Stelle des Spektrums sehr hohe Werte; der parallel f schwingende Strahl hat zwischen 20 und 110μ zwei Maxima, der senkrecht f schwingende mindestens ein Maximum; außerdem findet sich für beide noch ein weiteres Maximum jenseits 110μ . Die DEE. berechnen sich zu 8,5, bzw. 5,7; für HERTZsche Wellen werden sich vermutlich kleinere Werte ergeben, da jenseits 300μ noch merkliche normale Dispersion zu erwarten ist. — Durchlässigkeit. Zum Schluß werden einige Durchlässigkeitsmessungen an dünnen Platten (0,42 bis 0,53 mm) aus den genannten Mineralien im Gebiet der langen Wellen mitgeteilt. Zinkblende- und Wurtzitplatten zeigten sehr hohe Durchlässigkeit, Rutil eine sehr geringe (Plattendicke 0,42 mm, Durchlässigkeit für die ungeringste Strahlung der

Hg-Lampe 0,33%, für außerordentlichen, 0,45% für ordentlichen Strahl). Die Kleinheit der letzteren Werte ist größtenteils durch das hohe Reflexionsvermögen des Rutils veranlaßt. Bei der Kryolithplatte zeigte sich ebenso wie bei der Reflexion auch bei der Durchlässigkeit erheblicher Polychroismus. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1921. 211—20. 6/1.)*

SPANGENBERG.

E. Stecher, „*Hemimorphe*“ *Eiskristalle*. Eine frühere Mitteilung des Vfs. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 456; C. 1914. II. 890) über einen reichen Fall sechseckiger Eispyramiden von etwa $\frac{1}{2}$ cm Höhe wird dahin richtig gestellt, daß die Erscheinung mit Hemimorphie nichts zu tun hat. Die beobachteten pyramidalen Eistrichter sind, wie MÜGGE bereits vermutete, Anwachsformen nach Art der Kochsalzschüsselchen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 289. 15/5.) SPANGENBERG.

R. Brauns, *Bildung und Beständigkeit von Modifikationen polymorpher Körper unterhalb ihrer Umwandlungstemperatur*. Bei höherer Temp. beständige Modifikationen enantiotroper Körper können sich bekanntlich auch unterhalb ihrer Umwandlungstemp. bilden, niemals aber bei niedriger Temp. beständige oberhalb ihres Umwandlungspunktes. Als Beispiele hierfür werden aufgeführt: monokliner *Schwefel*, der sich in durch Deckgläschen geschützten Präparaten, die aus Schmelze hergestellt waren, jahrelang hielt; ferner HgJ_2 , dessen oberhalb 127,5° beständige gelbe, rhombische Modifikation bei isoliert liegenden Kryställchen, die Umwandlungstemp. in die rote tetragonale Modifikation bis auf Zimmertemp. überschreiten kann. Durch Fällung aus *Legg.* entsteht meist die gelbe Modifikation, auch bei Zimmertemp. Auch bei *Kalisalpeter* bildet sich die oberhalb 129,5° beständige rhomboedrische Modifikation leicht unterhalb ihrer Umwandlungstemp, wenn man die wss. *Leg.* auf einem Objektträger verdunsten läßt. Der metastabile Zustand hat hier fast unbegrenzte Dauer. — Die für die B. der metastabilen Phasen gültige OSTWALD'sche Stufenregel wird vom Vf. auch für B. von *Boracit* in den Salzlagern geltend gemacht, im Gegensatz zu O. MÜGGE, der Entstehung über 265° annimmt bei örtlicher Wärmeentwicklung bis zu dieser Höhe infolge von chemischen Vorgängen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 225—29. 15/4. Bonn, Mineralog. Inst. der Univ.)

SPANGENBERG.

M. Bamberger und **R. Grengg**, *Über die Farben von Mineralien und organischen Stoffen bei tiefen Temperaturen*. Die Unterss. wurden durchgehend mit fl. Luft (bezw. fl. O_2) ausgeführt. Die Proben verblieben im DEWAR'schen Gefäß so lange, bis das Absieden der fl. Luft aufhörte, d. h. Abkühlung auf -190° erreicht war. Die Feststellung der Verfärbung geschah ohne Spektroskop mit freiem Auge. Von den geprüften Materialien zeigten die nachstehenden 54 (in einer Tabelle unter Angabe von V., Farbe bei Zimmertemp. $+15^\circ$ und Farbe bei -190° zusammengestellt) eine Verfärbung: Schwefel (Krystallbruchstücke), Zinnober (körnig), Zinnober (pulverig), Realgar (Krystallbruchstücke), Antimonblende (Sb_2S_3O , faserig-nadelig), Rauchquarz (Morion), Amethyst (geschliffen), Amethyst (Krystallbruchstücke), Edelopal (geschliffen), Wachsopal, Mennige (pulverig), Pyrolusit (faserig-strahlig), Wolframsäure (pulverig), Diopsid, Ultramarin grün (pulverig), Goldrubinglas (Splitter), Topas, Garnierit (feinkörnig), Lepidolith (körnig), Ton (erdig, milde), Miloschin (erdig), Türkis (geschliffen), Wiener Türkis (dicht), Baryt (Krystall), Polyhalit (faserig-blättrig), Ammoniumchromalaun (Krystall), isomorpher Schichtkrystall [Kern: $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$, Hülle: $MnSO_4 \cdot CoSO_4 + 6H_2O$], isomorpher Schichtkrystall [Kern: $(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 + 6H_2O$, Hülle $(NH_4)_2CrO_4 \cdot MgCrO_4 + 6H_2O$], isomorpher Schichtkrystall [Kern: $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, Hülle: $ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$], $FeSO_4 + 7H_2O$ (Krystall), $NiSO_4 + 7H_2O$ (Krystall), Mg-Ni-Zn-Sulfat $+ 7H_2O$ (Krystall), $CoSO_4 + 7H_2O$ (Krystall), Rotbleierz (Krystall), Chromgelb ($PbCrO_4$, pulverig), K_2CrO_4 (Krystallbruchstück), $K_2Cr_2O_7$ (Krystall), $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (Krystall), $MgCrO_4 + 7H_2O$ (Krystallbruchstücke), Wulfenit ($PbMoO_4$, Krystall),

Ammonkupferchlorid (Krystall), Ammoneisenchlorid (Krystall), Sn_4 (pulverig) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (pulverig), $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Krystallbruchstück), Schweinfurtergrün [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + 3\text{CuAs}_2\text{O}_4$, pulverig], Mitisgrün (pulverig), gelbes Blutlaugensalz ($\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, Krystall), Rotes Blutlaugensalz (K_4FeCy_6 , Krystallbruchstücke); Dunkles Rotgiltigerz (Druse), Lichtes Rotgiltigerz (Krystallbruchstück) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ (Grobkrystallin), Steinsalz (Spaltstück, ungefähr 14 Tage mit 600 mg Ra (Element) bestrahlt).

Die übrigen geprüften und einzeln aufgezählten Materialien (etwa 90) zeigten keine Verfärbung bei -190° . Unter diesen erhielten Doppelspat und Aragonit-zwilling einzelne, die Bernsteine viele Risse, letztere unter lebhaftem Knistern und teilweisem Zerspringen. Turmaline wurden, sofern sie langsäulenförmig ausgebildet waren, kräftig pyroelektrisch, bekamen an den Enden filzige Kappen von CO_2 -Schnee und zogen mechanische Verunreinigungen aus der f. Luft (Schwefelblumen, Mennigepulver, Holzkohlenpulver) an. — Bemerkenswert ist das verschiedene Verh. von krystallwasserhaltigen Substanzen, bei denen z. T. ein Ausfrieren des H_2O unter starker Trübung (z. B. Eisenvitriol) z. T. eine starke Farbenänderung (z. B. Chromalaun), z. T. keine wahrnehmbare Veränderung (z. B. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) eintritt. — Farbumschläge bei Körpern mit Eigenfarbe ohne Krystallwasser (z. B. Zinnober, Schwefel, Mennige usw.) deuten auf Änderungen des Feinbaues hin. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 65—74. 1/2.)

SPANGENBERG.

M. Henglein, *Phenakit aus dem Granit von Hilbersdorf bei Reichenbach in der Oberlausitz*. Als neuer Fundort für Phenakit werden die Hilbersdorfer Berge, die westliche Fortsetzung des Königshainer Granits, angeführt. Der Habitus und die Kombinationen der neugefundenen Krystalle sind abweichend von denen des Phenakits aus den Brüchen von Döbschütz im Königshainer Granit, sie zeigen nur zwei Rhomboeder $\{10\bar{1}1\}$ und $\{1012\}$; die Krystalle haben linsenförmigen Habitus, ihre Dimensionen sind $2 \times 3,5 \times 3,5$ mm. D. 2,97 Paragenesis: Orthoklas, Quarz, Pennin; Phenakit, Flußspat, Albit und Quarz. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 193—95. 1/4.)

SPANGENBERG.

Probo Comucci, *Über den sogenannten Hydrocastorit von Elba*. Die Analyse des weichen, pulverförmigen Minerals aus der Höhle Pisani (Fonte del Prete) bei San Piero in Campo (Elba) läßt keine Entscheidung zu, ob Hydrocastorit oder Stilbit vorliegt. Es scheint monoklin zu sein. Die von GRATTAROLA angegebene hohe Doppelbrechung des echten Hydrocastorits fehlt. D. 2,07. Während der Hydrocastorit nach GRATTAROLA ein Zers.-Prod. des Castorits (Kastor, Petalit) ist, woran zu zweifeln kein Grund vorliegt, vermutet Vf. als Muttersubstanz des vorliegenden zeolithischen Minerals Feldspat, dessen Übergang in Stilbit bereits beobachtet worden ist. Vf. glaubt, daß der Hydrocastorit nicht als besondere Spezies existiert, sondern nur ein unreiner Stilbit ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 264 bis 267. [11/4. 1920.*])

BISTER.

Enrico Clerici, *Über ein pulverförmiges Mineral von Dorgali in Sardinien*. Von dem grobpulverigen weißen, leicht grünlich getönten Mineral wurde behauptet, daß es brennbar wäre, wenn man es ins Feuer werfe. Die u. Mk. formlosen isotropen Körner von der D. 3,176 sind als Fluorit identifiziert worden. Auf glühende Kohle gebracht, gibt das Pulver Dekrepitation und Lichtfunkeln, wodurch die Verbrennbarkeit vorgetäuscht wurde. Der Fluorit von DORGALI zeichnet sich durch eine besonders gute Thermoluminescenz aus. Schon bei gewöhnlicher Temp. gibt er bei langer Einw. einen Lichteindruck auf photographischen Platten. Die Thermoluminescenz des Minerals wird eingehend beschrieben. Vf. glaubt sie bedingt durch die Ggw. von Spuren seltener Erden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 309—12. [25/4. 1920.*])

BISTER.

A. Johnsen, *Über die Paragenese von α -Quarz und Kohlensäure*. Es soll ge-

zeigt werden, daß der Spielraum der Bildungsmöglichkeiten einer derartigen „Paragenese“ begrenzt ist als das Existenzgebiet von Quarz allein. Wird die geotherme Tiefenstufe = 33 m für 1° und die geobare Tiefenstufe = 4 m für 1 Atmosphäre gesetzt, so wird die hiernach konstruierte „Geothermobare“ von der Umwandlungskurve α Quarz \rightleftharpoons β Quarz bei $t_u = 639^\circ$ und $p_u = 5272$ Atm. geschnitten. In einem gegebenen Beispiel (Amethyst von Mursinka) befinden sich in einem Hohlraum bei $+20^\circ$ ca. 70% fl. und ca. 30% dampfförmige CO_2 ; deren D. zur Zeit und am Ort dieser Quarzb. läßt sich zu 0,60 berechnen. Die mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Gleichung für eine Reihe von Temp. berechneten D.D. von CO_2 (im Gleichgewicht mit Dampf) lassen erkennen, daß der untersuchte CO_2 -Einschluß in keiner Erdtiefe bei denjenigen Temp. und Drucken entstehen konnte, die sich aus der Geothermobare ergeben. Es ist also für Ort und Zeit der B. entweder anomal hohe Temp. oder anomal geringer Druck anzunehmen. Die anomale Erhitzung für irgendeine Erdtiefe als Ort der B. läßt sich berechnen. Der untersuchte Amethyst ist nicht aus β -Quarz hervorgegangen, daher läßt sich für die Paragenese α -Quarz u. CO_2 eine maximale Erdtiefe berechnen. Bei einem Druck von 1593 Atm. ergibt sich diese zu 6368 m, mit einer zugehörigen Temp. von 191° , während beim gegebenen Druck eine wirkliche Temp. von 594° , demnach eine Erhitzung um 403° berechnet wird. An Stelle dieser Erhitzung könnte auch Druckentlastung genommen werden, die erforderliche Temp. von 594° führt jedoch in Erdtiefen von fast 20 km, in denen Hohlräume und Entlastungen nicht in Betracht gezogen werden dürfen. — Der untersuchte Amethyst stellt also eine thermale B. dar. Die angegebenen Zahlen gelten nur für das gewählte Beispiel, wo bei $+20^\circ$ die Volumverhältnisse der fl. und dampfförmigen CO_2 , die oben angegebenen sind. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1920. 321—28. 5/6.*) SPANGENBERG.

Ferruccio Zambonini, Über Palmierit vom Vesuv und die ihn begleitenden Mineralien. Von A. LACROIX ist auf Grund der Analyse von PISANI die Zus. des Palmierites angegeben worden zu $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ oder $3(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{PbSO}_4$. Vf. gibt an, daß Genauigkeit dieser Analyse vorausgesetzt, Palmierit als basisches Salz zu schreiben wäre $6\text{SO}_4 \cdot 4\text{PbO} \cdot 3(\text{K}, \text{Na})_2$. Unter Neubildungen auf Lava der Schlackenkegel aus dem Innern des Vesuvkraters hat Vf. neuerdings Palmierit gefunden. Er kristallisiert rhomboedrisch; als Grundrhomboeder kann ein dem Aphthitalit sehr benachbartes gewählt werden, oder es wird die 3-fache c-Achse desselben zugrunde gelegt ($a:c = 1:3,761$). Dann ergeben sich für die vorkommenden Formen einfachere Symbole. Die sehr oktaederähnliche Kombination $\{0001\}, \{10\bar{1}1\}$ ist die häufigste. Optisch einachsigt, negativ, ohne Anomalien. Brechungsindex $\omega_{\text{Na}} = 1,712$ mit Einbettungsmethode bestimmt. Zers. auch in der Kälte sehr schnell mit H_2O . Vf. erkennt in ihm ein Doppelsulfat von Pb u. K mit sehr wenig Na; künstliche Darst. durch Zusammenschmelzen und langsames Abkühlen von 5 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + 7,5$ g $\text{PbSO}_4 + 9$ g Na_2SO_4 lieferte ein mit Palmierit identisches Produkt entsprechend der Formel $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$. D. 4,50, Mol.-Volumen 105,4. — Als Begleiter wurden bisher beobachtet: Aphthitalit, Jarosit, Euchlorin, weiße, grasgrüne oder gelbliche Gemenge aus hauptsächlich SiO_2 mit Sulfaten und wenig Chloriden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1419—22. 6/6. [9/5.]) SPANGENBERG.

J. F. Pompeckj, Kupferschiefer und Kupferschiefermeer. Vf. erörtert die Gründe, die nach seiner Ansicht dafür sprechen, daß es trotz Unters. von BEYSCHLAG (Ztschr. f. prakt. Geologie 29. 1; C. 1921. III. 286) und von KRUSCH (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 76; C. 1919. III. 423) noch nicht nachzuweisen ist, daß eine syngenetische Ausscheidung der Kupfersulfide ausgeschlossen gewesen wäre. Die letzteren, besonders Kupferglanz und Buntkupfererz, sind als Zementationszerse aufzufassen. Vf. weist darauf hin, daß im Schwarzen Meere in den unteren Raumteilen infolge Unterbindung der Sauerstoffzirkulation der Grundcharakter der Zemen-

tationszone gegeben ist, so daß hier also die Ausscheidung entsprechender Erze möglich sein müßte. Umsetzungen der Kupfersulfide (B. von Kupferglanz u. Buntkupfererz aus Kupferkies) werden als Ergebnisse diagenetischer Prozesse im Gefolge von Diffusionsvorgängen aufgefaßt. Zwischen exakten syngenetischen und diesen unmittelbar folgenden diagenetischen Ausscheidungen besteht keine vollkommen scharfe Grenze. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 72. B. 329–39.) SPANGENBERG.

Louis Duparc und Georges Favre, *Das oolithische Eisenerzlager von Ain-Babouche (Algier)*. Die geologischen Lagerungsverhältnisse und Schichtenfolgen werden beschrieben, im Zusammenhang damit das V. des Erzes. Es besteht aus Oolithen geringer Größe, von gleichförmiger äußerer Erscheinung, mit sehr geringem eisenachüssigen oder tonigen Bindemittel. Die sehr konstante mittlere Zus. wird wie folgt angegeben: $\text{SiO}_2 = 4\%$, $\text{CaO} = 2\%$, $\text{Fe} = 54\%$, $\text{Mn} = 1,14\%$, $\text{P} = 0,71\%$, $\text{S} = 0,0\%$, Glühverlust = $13,5\%$. Das Erzvorkommen wird geologisch an die Basis des mittleren Eocän gestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 921–24. 8/11.* 1920)

SPANGENBERG.

Julius Renck, *Ein neues Achatvorkommen in den Vogesen*. In einem V. von Quarzporphyr genau westlich des Hohen Donon, südöstlich von Raon-sur Plaine auf französischem Gebiete, fand Vf. Achat in einigen hübnereigroßen Kugeln, meist aber nur in $\frac{1}{2}$ cm bis fingerdicken Spaltausfüllungen. Der Achat ist von sehr blasser Farbe, meist kalkweiß, graugelb bis höchstens blaßrosa gefärbt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 257–59. 1/5)

SPANGENBERG.

H. P. Cornelius, *Über ein neues Andalusitvorkommen in der Ferwallgruppe (Vorarlberg) und seine regionalgeologische Bedeutung*. In der Nachbarschaft der Reutlinger Hütte, auf der Wildebene, dem Sattel zwischen Pfunsitzen und Eisentalerspitze, der vom Silbertal ins Klostertal hinüberführt, kommt Andalusit in mehr oder minder gut entwickelten Prismen von heller oder dunkler pfirsichblütenroter Farbe vor, bei einer Länge bis zu mehreren Zentimetern. Das Mineral erscheint an wohl sicher sedimentogene Glimmerschiefer gebunden und scheint auf hydrothermale Wege gebildet zu sein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 290–93. 15/5. [Januar])

SPANGENBERG.

Hans Schneiderhöhn, *Die Erzlagerstätten des Otaviberglandes, Deutsch-Südwestafrika. II*. (I. Mitt.: Metall u. Erz 17. 544; C. 1921. I. 725.) Die Lagerstätten von Tsameb, Bobos und die Otavitalminen werden eingehend untersucht und beschrieben. Es kommen in der Hauptsache Kupfererze vor, ein kleines Vanadinerzvorkommen wird erwähnt, ebenso wenig Eisen- und Manganerz. (Metall u. Erz 18. 225–30. 12/5. 266–72. 8/6. Gießen.)

ZAPPNER.

S. von Bubnoff, *Zur Frage der angeblichen Eisenerzlager im russischen Gouvernement Kursk*. Vf. berichtet die Nachrichten in der Tagespresse über die Entdeckung riesenhafter Erzlagerstätten im Gouvernement Kursk in Südrußland durch Prof. LEYST aus Moskau. Die Arbeiten liegen 25 Jahre zurück, die Vermutung LEYSTS begründet sich auf sehr starke Ablenkungen der Magnetnadel. Ausgeführte Bohrungen zeigten durchaus n. Schichtenfolge, so daß weder bei 200 m, wie vermutet, noch in größerer Tiefe Eisenerze zu erwarten sind. Zwei neuere Bohrungen im Gouvernement Woronesch zeigen bei 65–70 m Tiefe Granit unter Kreide, in Kombination mit älteren Bohrungen beweisen sie, daß hier die krystallinen Gesteine in die Höhe kommen, und ein breiter Rücken das Donezkohlengebiet von dem Moskauer Becken trennt. Brüche und Verwerfungen in diesem Streifen dürften wohl die Ursache der magnetischen Störungen sein. Jedenfalls ist an kein ausgedehntes V. von Eisenerz zu denken, höchstens Nester in dem erwähnten Granit. (Stahl u. Eisen 41. 1003–4. 21/7. Breslau.)

ZAPPNER.

Ernesto Wittich, *Einige Bemerkungen über die Verteilung verschiedener chemischer Elemente in der Sierra de Guanajuato*. Abhandlung über Form u. Fund-

stellen von 17 seltenen Elementen. (Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 7. 79—84. Sep. v. VI.)

A. MEYER.

Henry S. Washington, *Italié, ein neues Leucitgestein.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 424—45. 4/6. 1920. — C. 1920. III. 439.)

BYK.

B. Grengg, *Über die seifige Erde von Gaura in Siebenbürgen.* Nach Zusammenstellung der allgemeinen Eigenschaften seifiger Erden der verschiedensten Herkunft werden einige Erden von Fundstellen in der Umgebung von Karlsburg (Gyulaféhervar) beschrieben. Genauer untersucht wurde die seifige Erde von Gaura in Nordwestsiebenbürgen, aus der nach einem Verf. von G. WEISSENBERGER in großem Maßstabe der hochkolloide Anteil gewonnen wird. Die Seifenerde ist an Ort und Stelle aus einem vitrophyrischen Liparit durch Zers. entstanden. Die anstehende, noch nicht von oben verquollene oder ausgewaschene seifige Erde zeigt annähernd das gleiche petrographische Bild, wie die hellfarbigen frischen Liparite der Fundstelle. Die Verseifung, d. h. die hauptsächlich in einer W.-Aufnahme bestehende Umbildung zu einer gelichen M. ist vorwiegend im Zentrum der Intrusion und lediglich mit der Glasbasis vorgegangen, während der Feldspat völlig intakt geblieben ist. Die scharfe Abgrenzung der weichen seifigen Erde von dem sandigen muscovitreichen Ton und den unzers. Liparitfelsen läßt darauf schließen, daß die Umbildung in größerer Tiefe erfolgte, und die kolloide M. dann infolge von Quellung und Druck des umgebenden Sediments langsam emporstieg. Die bergfeuchte Roherde enthält ca. 50% W. D. 1,5. Lufttrockene Erde verlor bei 120° 12,07%, beim darauffolgenden Glühen noch weitere 4% W. Lufttrockene Erde enthält meist 20 bis 30% Gel; sie kann bei ruhigem Liegen unter W. bis auf das 15 fache ihres Vol. anschwellen, zeigt dann aber schon leichtfl. Konsistenz. Sie reagiert schwach basisch. Der hochkolloide Anteil ist eine Adsorptionsverb. von SiO₂ und Al₂O₃. Er wird durch Schlämmen der Roherde in reichlich W. von der Hauptmenge der Verunreinigungen, Ton, Sand und Steinchen, gereinigt. Das wieder abgeschiedene Gel ist keine einheitliche Substanz. Einerseits enthält es noch Verunreinigungen, andererseits scheint bei der großen Verdünnung ein langsamer Abbauproz., der schließlich zur Ausflockung von SiO₂ und Al₂O₃ führt, einzusetzen. Das mit W. gequollene Gel hat infolge seiner Oberflächenenergie u. Emulgierfähigkeit für Fette usw., sowie des Adsorptionsvermögens für Farbstoffe gute Waschwirk. Die kolloidchemischen Eigenschaften des Gels, sowie seine fabrikatorische Herst., werden ausführlich beschrieben. (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1920. 170—83. Okt.-Nov. 1920. [Dez. 1919.] Wien, Min. geol. Inst. d. Techn. Hochsch.)

BISTER.

H. Ross und O. Mügge, *Einschlüsse kalkiger und kieseliger Gesteine im Basalt der Blauen Kuppe bei Eschwege.* Vff. teilen zunächst Beobachtungen mit über Einschlüsse von bröckeligen, weißen bis gelblichen, zum Teil ganz erdig mürben Kalkm., in denen zum Teil Granat (Brechungsindex 1,9114 für Na, also offenbar von hohem Titangebalt), zum Teil dunkelgrüner Augit (Fassait), zum Teil beide nebeneinander nicht sehr reichlich eingesprengt waren; außerdem scheinen darin ursprünglich vielleicht Wollastonit und Gehlenit enthalten gewesen zu sein. Der Kalk hat nicht den gewöhnlichen kontaktmetamorphen Habitus, sondern gleicht eher einer wes. B. — Vff. deuten die Entstehung dahin, daß in der Tiefe der Kalk teilweise oder völlig in den bei hoher Temp. gebildeten Granat, Augit usw. verwandelt wurde; darauf folgte bei niederer Temp. Rückbildung von Wollastonit (und anderer Ca-haltiger Kontaktsilicate) unter Einfluß von CO₂ zu Kalkspat. V. von Eisenocker und Neu- und Umbildungen von Kalkspat und Aragonit machen dies wahrscheinlich. — Einschlüsse von kieseligen Gesteinen weichen von den Buntsandsteineinschlüssen schon äußerlich stark ab, fanden sich auch entfernt von letzteren in der Nähe der oben beschriebenen Kalk einschlüsse. U. Mk. sind Quarz, Glas, Tridymit, Bronzit, Rutil, Eisenerz, Pyrit erkennbar. Im Gegensatz zu Buntsandsteinein-

schließen ist hier reichlich Tridymit gebildet, anscheinend weil SiO_2 in der Form von Chalcedon vorhanden war; es lag ursprünglich wohl ein Kiesel-schiefer vor. — Vf. untersuchten auch neuaufgeschlossene Kontakte mit dem Buntsandstein, in dem Anzeichen früherer Tongallen festgestellt wurden. U. Mk. fand sich alter Orthoklas klastischen Ursprungs neben leistenförmigem, neugebildetem, außerdem Muscovit, Rutil u. ein lievritähnliches Mineral. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 97—102. 15/2.)

SPANGENBERG.

F. S. Sinnatt, A. Grounds und F. Bayley, *Die anorganischen Bestandteile der Kohle unter besonderer Berücksichtigung der Flöze von Lancashire*. Analysen von als „Ankerit“ bezeichneten, in Kohlenflözen vorkommenden weißen, dünnen Bändern, die entweder als substituiertes Calciumcarbonat oder als dolomitisierte Siderit betrachtet werden müssen, und der aus den Kohlen gewonnenen Aschen zeigen, daß die Bestandteile der Aschen nicht mit denen der Ankerite parallel gehen. Beim Behandeln der Kohlen mit Säuren entwickelt sich eine größere Menge CO_2 , als den Basen des Ankerits entspricht. Die Quelle dafür wird in Ferrocyanat gesucht, das in der Kohlensubstanz eingeschlossen ist. Daß Fe in bemerkenswertem Umfange in Ferroform vorliegt, wird nachgewiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 1—3. 15/1.)

SCHROTH.

D. Organische Chemie.

Hans Lecher, *Die Radikale in der älteren und in der modernen organischen Chemie*. Überblick über die ältere Radikaltheorie u. die Verb. mit dreiwertigem Kohlenstoff. (Naturwissenschaften 9. 541—46. 15/7.)

BENARY.

K. Spiro, *β -Oxydation und paarige Bindung*. Auf Grund des vorhandenen Materials (vgl. z. B. Ztschr. f. anal. Ch. 54. 345; C. 1915. II. 557) über die β -Oxydation, bezw. den paarigen Abbau der Fettsäuren kommt Vf. zu der Anschauung, daß ihr nicht ein besonders eigenartiger Oxydationsmechanismus zugrunde liegt, daß das Substrat, nicht das oxydierende Agens, den charakteristischen Ort des Oxydationsangriffs bedingt. Ähnlich wie bei der β -Oxydation sind auch hinsichtlich des Geruchs (vgl. J. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2867; C. 1911. II. 1684) und Geschmacks Unterschiede zwischen geraden und ungeraden Ketten festgestellt. Als gemeinsame Erklärung kann der paarige, bezw. unpaarige Aufbau dienen, der gerade bei den Fettsäuren physikalisch-chemisch besonders in den Oszillationen der FF. (nach v. BAEYER) und anderen Regelmäßigkeiten (vgl. BIACH, Ztschr. f. physik. Ch. 50. 43; C. 1905. I. 11) zutage tritt. Es wird auf die Übereinstimmung mit noch mannigfachen anderen Erfahrungen der physiologischen Chemie verwiesen. Bei den Oszillationen handelt es sich um keine spezielle Eigentümlichkeit der aliphatischen Verb., es gibt eine Fülle von Beobachtungen, die auch sonst auf paarigen Bau hindeuten. Verwiesen wird auf die Unters. P. v. WELMARNs (Grundzüge d. dispersoid. Theorie d. echten Lsgg.) und die KARRERS (Helv. chim. Acta 4. 169. 263; C. 1921. I. 136. 891), die den paarigen Aufbau der höheren Kohlenhydrate zeigen. Die Hypothese von BIACH (l. c.) erscheint Vf. zu speziell, er führt die Erscheinungen auf die abstoßenden, besonders aber die anziehenden Kräfte zwischen Molekeln und Atomen zurück, in denen keine restlose und gleichmäßige Erschöpfung der Valenzen stattgefunden hat. (Helv. chim. Acta 4. 459—72. 1/7. [26/4.] Basel, Pharm. Lab. d. chem. Fabrik vorm. SANDOZ.)

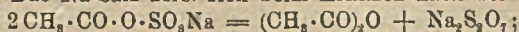
BENARY.

William Job Jenkins, *Die Reaktion zwischen Acetylen und Mercurichlorid*. (Vgl. CHAPMAN und JENKINS, Journ. Soc. Chem. London 115. 847; C. 1920. I. 153.) Die Ausbeute an Additionsverb. nach dem früher beschriebenen Verf. läßt sich beträchtlich verbessern, wenn man C_2H_2 , das durch Durchleiten durch ein mit gelöchtem Kalk gefülltes Rohr in der Hitze gereinigt ist, anwendet. Die Verb.

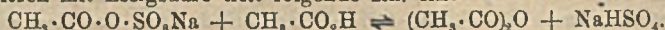
ist dann auch beständiger; F. beim raschen Erhitzen erst bei 129°. — Beim Durchleiten von trockenem NH_3 durch eine Lsg. der Verb. HgCl_2 , C_2H_2 in trockenem Chlf. fällt ein weißes Präcipitat, während in der Lsg. die Verb. $\text{CHCl}:\text{CH}:\text{Hg}:\text{CH}:\text{CHCl}$ gelöst bleibt. Krystallinische Substanz, F. 60°. Sl. in Ä., Chlf. und Bzl. Beim Erhitzen in Chlf. oder Bzl. -Lsg. entweicht langsam C_2H_2 , und das ursprüngliche Additionsprod. scheidet sich in Krystallen aus. (Journ. Chem. Soc. London 119. 747—49. Mai. [9/4.] Bristol, Univ.)

SONN.

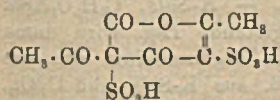
A. J. van Peski, *Über die gemischten Anhydride von Schwefelsäure und Carbonsäuren. I. Acetylschwefelsäure.* Diese Säure entsteht aus SO_2 und Eg. unterhalb 0° und kann durch Zusatz von Na-Acetat in Form ihres in Essigsäure wl. Na-Salzes isoliert werden. Das Na-Salz zers. sich beim Erhitzen nach der Gleichung:



beim Erhitzen mit Essigsäure tritt folgende Rk. ein:

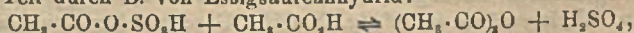


Da das Gleichgewicht für gewöhnlich stark nach links verschoben ist, ist zur quantitativen Umsetzung im Sinne der rechten Seite Erhitzen während des Eintragens von Na-Acetat erforderlich, da dann das NaHSO_4 als Na_2SO_4 aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Die beim Erhitzen von Acetylschwefelsäure eintretende Umwandlung in Sulfoessigsäure ist nach FRANCHIMONT (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 16. 368) keine vollständige. Dies ist jedoch unrichtig, denn der Alkaliverbrauch des Gemisches mit und ohne Zusatz von Anilin (zur Bindung der Acetylschwefelsäure als Acetanilid) ist der gleiche, sobald die Rk. beendet ist. Der Verlauf der unter B. von freier H_2SO_4 u. CO_2



verlaufenden Rk. ist vielmehr so zu deuten, daß sich 2 Mol. aus Sulfoessigsäure und Acetylschwefelsäure entstandener Acetylsulfoessigsäure zu *Disulfohydracetsäure* kondensieren (s. nebenst. Formel), während ein geringerer Teil in Sulfoaceton und

CO_2 zerfällt. Erhitzt man zur Umlagerung der Acetylschwefelsäure 2 Mol. Essigsäureanhydrid mit 1 Mol. H_2SO_4 , was nach FRANCHIMONT zur quantitativen Umsetzung erforderlich ist, so vermag die durch Nebenrkk. in Freiheit gesetzte H_2SO_4 immer neue Acetylschwefelsäure zu bilden, bis sie selbst völlig in Sulfoessigsäuren verwandelt ist. Durch Kombination beider Rkk. läßt sich Acetylschwefelsäure auch durch Einw. rauchender H_2SO_4 auf ein Gemisch aus Eg. und Essigsäureanhydrid bereiten. Mit Acetylchlorid bildet H_2SO_4 ein Additionsprod., das HCl erst bei einer Temp. verliert, bei der Acetylschwefelsäure nicht mehr beständig ist. Das Na-Salz der Acetylschwefelsäure entsteht durch Acetylieren von NaHSO_4 mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei niedriger Temp., ferner durch Einw. von H_2SO_4 oder Oleum auf eine Suspension von Na-Acetat in einem Gemisch von Eg. u. Essigsäureanhydrid. Die Säure ist ein ausgezeichnetes Acetylierungsmittel (s. u.). Hierbei wirkt die stets in einer Menge von 30% anwesende freie Essigsäure zum Teil durch B. von Essigsäureanhydrid:



da beim Schütteln mit Anilin in Bzl. etwas mehr Acetanilid erhalten wurde, als der vorhandenen H_2SO_4 entsprach.

Experimenteller Teil. *Acetylschwefelsäure.* Aus 125 g SO_2 und 240 g Eg. bei 0°. Aus 229 g 26%ig. Essigsäureanhydrid und 170 g 66,3%ig. Oleum bei -2° bis -7°. Dicke, fast farblose Lsg. von 60—70%. Die titrimetrisch verfolgte Umwandlung in Sulfoessigsäure usw. war nach 1-stdg. Erhitzen auf 70° fast vollendet. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich dann das ll. Ba-Salz der *Disulfohydracetsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}$, Krystalle aus A., isolieren. — *Na-Salz der Acetylschwefelsäure.* Man läßt ein mit 20,5 g wasserfreiem Na-Acetat unterhalb 0° versetztes Gemisch

aus 150 g 60%ig. Essigsäureanhydrid und 24,5 g 100%ig. H_2SO_4 nach mehrstdg. Schütteln 1 Tag in Eis stehen und versetzt mit Ä.; Ausbeute 98,7%. Man versetzt eine Lsg. von 61,5 g Na-Acetat in 165 g h. Eg. bei 50° mit 73,5 g 100%ig. H_2SO_4 , wobei sich $NaHSO_4$ ausscheidet, und läßt mit 285 g 96%ig. Acetanhydrid 1 Woche bei 0° stehen; Ausbeute 93,8%. 20,5 g Na-Acetat, gel. in 150 g 33,9%ig. Essigsäureanhydrid, werden bei 8–10° mit 24,5 g 100%ig. H_2SO_4 versetzt; Ausbeute 90%. Aus 20,5 g Na-Acetat, gel. in 150 g 22,5%ig. Essigsäureanhydrid und 21,35 g Oleum von 66,3% bei 8–10°. Ausbeute 97,2%. Weißes Pulver, ll. in W. unter Zerfall in Essigsäure und $NaHSO_4$. — *Isoamylschwefelsäure*. Aus Isoamylalkohol und Acetylschwefelsäure unterhalb 0°. — *Phenylacetat*. Aus Phenol und Acetylschwefelsäure in Eg. unterhalb 0°; Ausbeute 60%. — *Tribromacetanilid*. Aus Tribromanilin und Acetylschwefelsäure unterhalb 0°; F. 238–240°. — *Tribromphenylacetat*. Aus Tribromphenol; Ausbeute 70%, F. 83°. — *Benzylidenacetat*. Aus Benzaldehyd unterhalb 0°, F. 39–44°. — *Acetanilid*. Aus acetylschwefelsaurem Na und Anilin unterhalb 0°. — *Benzolsulfosäure*. Aus Bzl. und Acetylschwefelsäure durch langes Schütteln bei 10°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 103–18. 15/2. 1921. [7/12. 1920.] Pernis, Lab. der Fabrik van Chemische Producten.) RI.

John Gerald Frederick Druce, Äthylzinnsäure und Derivate. *Äthylzinnsäure*, $C_2H_5 \cdot SnO \cdot OH = C_2H_5O_2Sn$. B. aus $SnCl_4$ in h. A., KOH und C_2H_5Br . Nach 3 Tagen säuert man nach dem Abdestillieren des A. an. Beim Trocknen wird sie gelblichbraun, durchsichtig, hornartig. Beim Erhitzen unter Luftabschluß zerfällt sie in $CH_3 \cdot CH_3$, A., SnO_2 und SnO . — Unl. in W., A., Ä., Xylol, Anilin, Cblf. und Eg., l. in verd. Mineralsäuren. Die frisch dargestellte Säure löst sich auch in NaOH und KOH; beim Stehen wird sie fast alkaliunl. — *K-Salz*, $C_2H_5O_2KSn$. Hygroskopische Tafelchen, ll. in W.; die alkal. reagierende Lsg. wird durch Hydrolyse trübe. — *Na-Salz*, $C_2H_5O_2NaSn$. Ähnliche Eigenschaften wie das K-Salz. — *Cu-Salz*, $C_4H_{10}O_4CuSn_2$. Grünlichblauer Nd. aus K-Salz und $CuCl_2$. Ohne F. L. in Säuren unter Zers. — *Mg-Salz*, $C_4H_{10}O_4MgSn_2$. Aus K-Salz + $MgSO_4$. Nach dem Trocknen hornartige Masse. Unl. in W., A. und organischen Lösungsmitteln, l. in Mineralsäuren. — *Ba-Salz*, $C_4H_{10}O_4BaSn_2$. Aus K-Salz + $BaCl_2$ als weißer Nd. — *Äthylzinnsäuretribromid*, $C_2H_5 \cdot SnBr_3$. Äthylzinnsäure wird in HBr (Kp. 120°) gelöst. Federförmige Krystalle, die bei 310° nicht schm., sich aber langsam gelblichbraun färben. L. in W., aber die Lsg. wird durch Hydrolyse trübe. L. auch in A. — *Äthylchlorzinnsäure*, $H_2SnC_2H_5Cl_2 = C_2H_7Cl_2Sn$. Die Lsg. von Äthylzinnsäure in konz. HCl läßt man im Exsiccator über KOH stehen. Hygroskopische Prismen, die durch W. und auch beim Erhitzen zers. werden. — *K-Salz*, $C_2H_5Cl_2K_2Sn$. Aus Äthylzinnsäure und KCl in verd. HCl im Exsiccator. Die klare, wss. Lsg. wird beim Kochen trübe. — *Anilinsalz*, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2, H_2Sn \cdot C_2H_5 \cdot Cl_2 = C_{14}H_{21}N_2Cl_2Sn$. Beim Konzentrieren einer Lsg. von $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ u. Äthylzinnsäure in verd. HCl. Kleine Rosetten von Krystallkörnern. Das Salz schm. nicht bei 305°. — L. in W. mit stark saurer Rk., l. in CH_3OH und A., unl. in anderen organischen Lösungsmitteln. — *Diäthylzinnoxyd*. B. durch Erhitzen (9 Stdn.) von Äthylzinnsäure in 10%ig. NaOH. Unschmelzbar; unl. in W., l. in h. verd. HCl. — *Basische Salze der Äthylzinnsäure* aus K-Salz und Metallchloriden: *Ag-Salz*, Ag_2O , $C_2H_5 \cdot SnO \cdot OAg$. Braun. — *Zn-Salz*. Weiß. — *Mercuri-Salz*. Bräunlichschwarz. — *Co-Salz*, CoO , $(C_2H_5 \cdot SnO \cdot O)_2Co$. Blau; wird beim Trocknen hellrosafarben. — *Ni-Salz*, NiO , $(C_2H_5 \cdot SnO \cdot O)_2Ni$. Hellgrün. — *Mg-Salz*. Weiß; wird braun. — *Sr-Salz*. Weiß. — Alle diese basischen Salze werden durch Säuren zerlegt. (Journ. Chem. Soc. London 119. 758–63. Mai. [23/3.] St. Johns Hill, S. W. 11, Battersa Grammar School.)

SONN.

Richard Henry Vernon †, Organische Derivate des Tellurs. Teil IV. Einwirkung von Ammoniak und Alkalien auf α -Dimethyltelluroniumdijodid. (Teil III:

vgl. KNAGGS, VERNON, Journ. Chem. Soc. London **119**, 105; C. **1921**. III. 158). Leitet man trocknes NH_3 über das hellrote α -Jodid, so wird es allmählich in eine milchige, halbf. Masse, $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$, 6NH_3 , verwandelt. Es existiert eine ganze Reihe von unbeständigen Verbb. $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$, $n\text{NH}_3$ ($n = 1 \dots 6$); $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$, 3NH_3 hat das Aussehen von weißem Porzellan. Die Beständigkeit ist n ungefähr umgekehrt proportional. — *Dijodhexamethyltelluroniumdioxid*, $\text{Te}(\text{CH}_3)_6[\text{O} \cdot \text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2]_2 = \text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{J}_2\text{Te}_2$. Man dampft eine wss. Lsg. (150 ccm) der α -Base (aus 24 g α -Jodid) zusammen mit 6 g α -Jodid auf $\frac{1}{3}$ des Volumens ein. Kleine Blättchen, F. 152° unter Zers. Unl. in Lösungsmitteln mit Ausnahme von W., durch das es weitgehend hydrolysiert wird. Färbt sich an der Luft oder in Berührung mit Säuren hellrot. — *Dioxydijodid*, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{J}_2$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, F. gegen 145° . Große, durchsichtige, hexagonale Tafeln. An der Luft wird es gelb u. oft rot infolge Hydrolyse durch das Krystallisationswasser. — *Dijodtetramethyltelluroniumoxyd*, $\text{O}[\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2]_2 = \text{C}_4\text{H}_{12}\text{OJ}_2\text{Te}_2$. B. durch Kochen (einige Min.) der wss. Lsg. des rohen Oxyjodids, das am bequemsten aus α -Dimethyltelluroniumdijodid und konz. NH_4OH dargestellt wird. Wie NH_4OH wirken auch Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate. Um es rein zu erhalten, erhitzt man je 1 g in 7–8 ccm W. eben zum Sieden, filtriert heiß und kühlt rasch ab. Grünlichgelbe Blättchen, F. 115° unter Zers. Unl. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chlf. und W., von dem es in weitestem Maß hydrolysiert wird. Es existiert noch in einer anderen *Modifikation* als hellgelbes, unbeständiges Öl. — *Verb. mit Krystallisationschloroform*, $2\text{Te}_2(\text{CH}_3)_2\text{J}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$. Unbeständig, F. bei etwa 116° ; unl. in allen Lösungsmitteln; geht auch mit Chlf. nur bei sehr langem Kochen in Lsg. — α -Dimethyltelluroniumdihaloide. α -Chlorid und α -Bromid. Man kocht α -Jodid einige Min. mit überschüssiger verd. HNO_3 und behandelt nach dem Filtrieren und Eindampfen das α -Nitrat mit konz. HCl oder HBr . — β -Dihaloide reinigt man am besten durch Ausfällen aus ihren Lsgg. mit Chlf. — α - u. β -Dihaloide sind ll. in Aceton. — α -Dinitrat, $\text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$. Aus Dimethyltellurid oder α -Jodid mit HNO_3 . Aus W. krystallisiert, F. 142° . — Etwas explosiv. — β -Dinitrat. Aus β -Base in W. und konz. HNO_3 . Faserige Krystalle, all. in W. — *Dijodid des α -Jodids*, $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_4$. Aus α -Jodid und J in Essigester. Große, bläulichschwarze Krystalle, unbeständig. (Journ. Chem. Soc. London **119**, 687–97. Mai. [14/3.] Cambridge, Univ.) SONN.

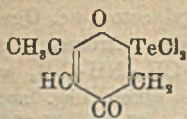
A. Piutti, *Einwirkung des Lichtes auf alkoholische und acetonische Lösungen von Chlorpikrin*. (Vgl. PIUTTI, MANGO, Giorn. di chim. ind. **2**, 677; C. **1921**. I. 516.) Vf. hat beobachtet, daß sich *Chlorpikrin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{CCl}_3$, am Licht gelb bis rotbraun färbt. Eine alkoh. Lsg. dieser Verb. trennt sich schon nach eintägiger Sonnenbestrahlung in zwei Schichten und scheidet Krystalle von NH_4Cl ab. Auch in acetonischer Lsg. krystallisiert NH_4Cl aus, aber ohne Schichtentrennung der Fl. Beim Kochen der Lsgg. von Chlorpikrin im Dunkeln zeigt sich keine Umsetzung. Bei der chemischen Red. von Chlorpikrin bleiben immer C u. N verbunden. Was bei der erwähnten Lichttrk. noch an anderen Prodd. entsteht, ist noch nicht untersucht. (Gazz. chim. ital. **51**. I. 145–46. März 1921. [Dez. 1920.] Neapel, Pharm. chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Archibald Edwin Goddard, *Organische Derivate des Thalliums*. Teil I. *Einige Reaktionen von Thalliumdialkylhaloiden*. Bei der Einw. von $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ auf TlCl_3 entsteht *Thalliumdimethyljodid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Tl}$. Aus W. + wenig KJ und dann aus W. krystallisiert, durchsichtige Tafeln, die bei 195° leichte Zers. aufweisen, aber bei 300° noch nicht schm. Mäßig l. in W. und NH_4OH , weniger in A. und Aceton, unl. in Ä. u. PAe. Das Jodid reagiert nicht mit Cu oder Na. — *Thalliumdimethylcarbonat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Tl}$. Die Lsg. aus Jodid + Ag_2O + W. wird an der Luft eingedampft. Aus A. große, hexagonale Tafeln, die bei 255° ein Gas entwickeln. Sll. in W., mäßig ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. — *Chromat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CrTl}$. Aus

Jodid und AgCrO_4 . Aus W. leuchtend gelbe Tafeln, die sich bei 255° zers. Sll. in W., A. und Aceton, wl. in Ä. und PAe. — Nitrat, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{NTl}$. Aus Jodid u. AgNO_3 . Aus A. durchsichtige, weiße Tafeln, die bei 300° nicht schm.; l. in W., A. und Aceton, weniger l. in Ä. — *Thalliumdiäthylthiocyanat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NSTl}$. Aus Thalliumdiäthylbromid und $\text{Ag}(\text{SCN})$. Aus A. kleine Tafeln, F. oberhalb 300° ; ll. in W. u. A., wl. in Ä. — *Chromat*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{CrTl}_3$. Aus A. leuchtend gelbe Tafeln, die sich bei 193° explosionsartig zers. Sll. in W. und A., wl. in Ä. — *Trichloracetat*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Tl}$. Die Lsg. aus Bromid u. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{W.}$ wird mit $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$ angesäuert und eingedampft. Weiße, krystallinische Tafeln, die bei 300° nicht schm., ll. in W., A. und Aceton, wl. in PAe. — Bei der Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ auf $\text{Tl}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ entsteht Tl und von Isopropylmagnesiumjodid auf TlCl_3 Thalliumjodür. (Journ. Chem. Soc. London 119. 672—76. Mai. [1/3.] Birmingham, Edgbaston, Univ.)
SONN.

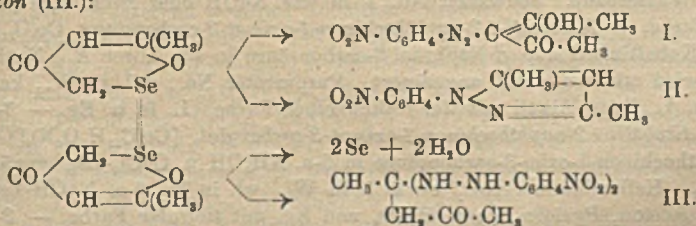
Gustav Knöpfer, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Chloralhydrat*. Der Vf. macht zunächst einige Angaben zwecks Erklärung der in früheren Abhandlungen (Monatshefte f. Chemie 34. 769. 37. 357; C. 1913. II. 576. 1916. II. 469) besprochenen Rk. zwischen Benzaldehyd u. geschm. oder in Eg. gel. Chloralhydrat, wobei eine Verb. der Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}_2$ entsteht, die sich von dem zu erwartenden Benzalchloralhydratin um einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet; über diese Erklärungen vgl. das Original. Von anderen Aldazinen konnte nur für das Cuminolazin ein gleicher Verlauf der Umsetzung mit Chloralhydrat einwandfrei nachgewiesen werden. Ketazine reagieren auf geschm. oder in Eg. gel. Chloralhydrat wie freies Hydrazin, werden somit vor ihrer Einw. vollkommen gespalten; bei Einw. von Ketazinen der Fettreihe auf Chloralhydrat in wss. Lsg. entstehen jedoch *Chloralketohydrzone*, $\text{CCl}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NHN}\cdot\text{C}\cdot\text{R}_2$. Mit Semioxamazid wurde nicht mit Chloralhydrat, wohl aber mit Chloral *Chloralsemioxamazone*, $\text{CCl}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{NNH}\cdot\text{COCONH}_2$, erhalten. — Durch Zugabe einer wss. Eisenvitriollsg. zu einer Lsg. des eingangs erwähnten Umsetzungsprod. zwischen Benzalazin und Chloralhydrat von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}_2$ in verd. KOH, Zugabe von KOH zum Gemisch bis zur alkal. Rk., kurzes Erwärmen und Ansäuern wurden Nadeln der Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}_2$ vom F. 217° erhalten, die auch beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Verb. mit Phenylhydrazin in Eg. entstehen. — Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl}_2$, aus Cuminolazin und geschm. Chloralhydrat; Krystalle vom F. 144° . — *Chloralsemioxamazone*, erhalten nach obiger Angabe; wl. in A., leichter l. in Essigsäure; bräunt sich bei 204° und ist bei 227° vollständig zers. — *Chloralacetonyhydrzone*, $\text{CCl}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NHN}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$, aus frisch bereitetem Dimethylketazin u. einer konz. wss. Lsg. von Chloralhydrat; Krystalle vom F. 91° aus h. Toluol; wl. in W., ll. in A.; zers. sich nach 2 bis 3 Tagen unter Rotfärbung; zers. sich auch beim Kochen mit HCl und Essigsäure, mit letzterer unter Braunfärbung; gibt mit KOH Chlf.; mit AgNO_3 in alkoh. Lsg. scheidet sich metallisches Silber aus. — *Bromalacetonyhydrzone*, Krystalle vom F. 80° . — *Chloralmethyläthylketonyhydrzone*, erhalten in verd. alkoh. Lsg.; Krystalle vom F. 97° . — *Bromalmethyläthylketonyhydrzone*, Krystalle vom F. 80 — 81° . (Monatshefte f. Chemie 41. 455—66. 9/12. [8/7.] 1920. Brünn, Chem. Lab. d. Dtsch. Landesoberrealschule.)
FÖRSTER.

Gilbert T. Morgan und **Harry Dugald Keith Drew**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil III. *Reaktionen der Acetylacetone des Selen und Tellurs*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 117. 1456; C. 1921. III. 25.) Beim Erhitzen von TeCl_4 und Acetylaceton und Chlf. entsteht außer dem Dichlorid (vgl. Teil II) auch *Tellur-o-äthylacetylacetontrichlorid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{TeCl}_3 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Te}$. Es verdankt seine Entstehung dem $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, das aus dem A. im Chlf. und HCl sich bildet, wie es auch durch Erhitzen von Dichlorid (vgl.



nebensteh. Formel) mit Chlf., das bei gewöhnlicher Temp. mit HCl gesättigt wurde, oder mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ in Chlf. + HCl entsteht. Aus CCl_4 oder Bzl. + PAe. große, hellgelbe, flache Prismen, F. 106—107° zu einer schwach gelben Fl., aus der sich bald schwarzes Te absetzt. Wl. in W. unter langsamer Zers., in Ä. und CCl_4 , leichter in Bzl. oder Chlf., unl. in PAe. In Lösungsmitteln zers. es sich beim Erhitzen über 80° unter Abspaltung von Te. Die reine Substanz ist geruchlos und besitzt adstringenten, schwach sauren Geschmack. Beim Schütteln mit verd. KOH-Lsg. zerfällt es quantitativ in *O*-Äthylacetylaceton (Kp.₇₆₆ 179—181°) + KHTeO_3 + 3KCl + H_2O . — *Telluracetylaceton-dibromid*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2\text{Te}$. Aus Telluracetylaceton [am besten erhalten durch Red. des Dichlorids mit KHSO_3 (4 Moleküle) bei 0°] aus Br_2 in Chlf. bei 0°. Aus Chlf., Aceton, A. oder Eg. Prismen, die sich bei 129° dunkel färben und bei 169° unter Aufbrausen schm. Aus CH_3OH eine neue Art des *Dibromids*, das bei 120° sich dunkel färbt und bei 124° sich heftig zers. Auch das *Dichlorid*, das aus Chlf. oder A. in prismatischen Nadeln krystallisiert, die bei 155° dunkel werden u. sich bei 169—173° zers., scheidet sich aus CH_3OH in derben Prismen ab, die bei 140° sich dunkel färben u. sich bei 157° unter Aufbrausen zers. — *Dijodid*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{TeJ}_2$. J wird auch in Chlf.-Lsg. addiert. Rötlichviolette Krystalle, die bei 120° schwarz werden und sich ziemlich unscharf bei 141—143° zers. Aus h. CH_3OH hellrote Krystalle, Schwarzfärbung bei 114° und Zers. bei 121—126°. — *Tellur-O-äthylbenzoylacetontrichlorid*, $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{TeCl}_3$ oder $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{TeCl}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Te}$. B. durch Erhitzen (1½ Stde.) von TeCl_4 und Benzoylaceton in Chlf.-Lsg. Aus Chlf. hellgelbe, durchsichtige, prismatische Täfelchen; Dunkelfärbung bei 138°, Zers. bei 140°. Etwas weniger l. als das Trichlorid aus Acetylaceton. Es wird durch längeres Kochen über 80° zers.; von Feuchtigkeit, Alkali und Alkalibisulfit wird es langsam angegriffen unter B. von *O*-Äthylbenzoylaceton. — Die beiden *O*-Äthylacetylacetontrichloride wurden krystallographisch untersucht.

Beim Erhitzen von *Selenacetylaceton* mit *p*-Nitrophenylhydrazin (2 Moleküle) in A. auf dem Wasserbad entsteht *p*-Nitrobenzolzazoacetylaceton (I.) ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 219 bis 221°), *1-p*-Nitrophenyl-3,5-dimethylpyrazol (II.) und *Di-p*-nitrophenylhydrazinoacetylaceton (III.):

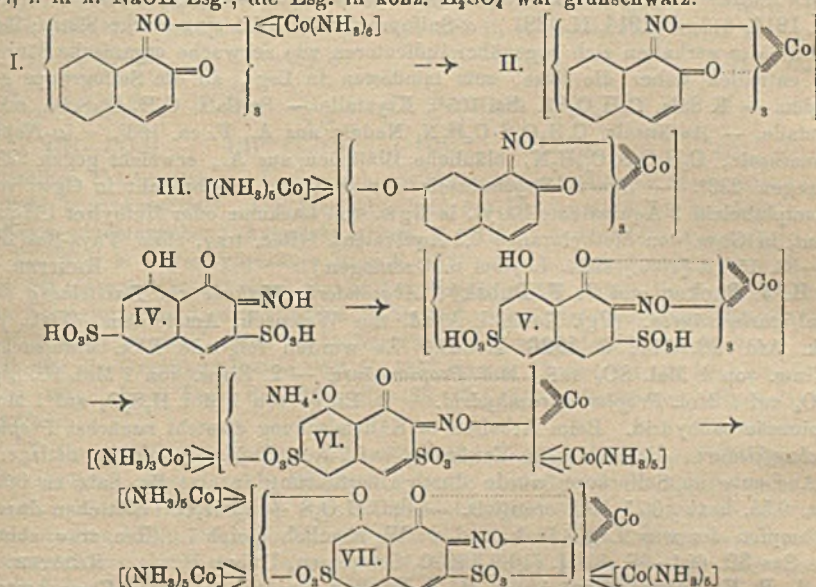


1-p-Nitrophenyl-3,5-dimethylpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ (III.). Aus verd. CH_3COOH haarfeine, orangegelbe Nadeln, F. 102°. Aus A. derbe, prismatische Nadeln, swl. in W., in k. konz. H_2SO_4 mit schwächerer Farbe l. — *Di-p*-nitrophenylhydrazinoacetylaceton, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_6$ (III.), wl. Nebenprod. Aus Aceton dünne, gelbe Blättchen, F. 218°. beim schnellen Erhitzen Sinterung von 206°. Beim längeren Kochen mit Aceton oder anderen Lösungsmitteln, sehr schnell in Eg., geht es in die vorstehend beschriebene Verb. über. — Aus *p*-Nitrophenylhydrazin und Acetylaceton entsteht in der Hitze (½ Stde.) neben diesen beiden Verb. das leichter l. *Acetyl-p*-nitrophenylhydrazin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$. Aus sd. A. prismatische, goldgelbe Nadeln, F. 206°, Sinterung bei 192°. — *p*-Brombenzolzazoacetylaceton, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. Aus Selenacetylaceton und *p*-Bromphenylhydrazin. Aus Aceton, A. oder Eg. bräunlich goldgelbe

Nadeln, F. 144°. Aus p-Brombenzoldiazoniumchlorid und Acetylaceton bei Ggw. von NaOH. Aus A., Bzl., PAe., Aceton oder Eg. in glänzenden, citronengelben Nadeln. — *Dianilinoacetylaceton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Selenacetylaceton u. Anilin (1—2 Moleküle) in alkoh. Lsg. langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen unter Abspaltung von Se. Tafeln, F. 156°, swl. in W. — *1-p-Nitroanilinoacetylaceton*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Selenacetylaceton u. p-Nitroanilin werden in alkoh. Lsg. 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das aus A. abgeschiedene Prod. schüttelt man in äth. Lsg. mit wss. Cu-Acetat. Das wl. Cu-Salz wird mit H_2SO_4 zerlegt. Aus CH_3OH oder Bzl. derbe, hellgelbe Prismen, F. 152°. Gibt mit alkoh. FeCl_3 Rotfärbung. — *p-Nitroanilinoäthoxyacetylaceton*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$. Aus der äth. Mutterlauge vorstehender Verb. Aus CH_3OH oder Bzl. + PAe. durchsichtige, hellgelbe Prismen oder Tafeln, F. 141°. — *Acetylaceton-p-nitroanil*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. B. durch Kochen (1 Stde.) von Acetylaceton und p-Nitranilin in alkoh. Lsg. Aus A. hellglänzende, gelbe Nadeln, F. 145°, wl. in Ä., ll. in Chlf. — Da tertiäre Amine, im Gegensatz zu sekundären und primären, mit Selenacetylaceton beim Erwärmen in alkoh. Lsg. kein Se freimachen, liegt darin ein Unterscheidungsmerkmal. (Journ. Chem. Soc. London 119. 610—25. Mai. [7/3.] Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SONN.

Gilbert T. Morgan und J. D. Main Smith, *Untersuchungen über Koordination und Restaffinität. Teil IV. Die Konstitution einfacher und komplexer Kobalt-Chinonoximlacte.* (Teil III.: Journ. Chem. Soc. London 119. 610; vgl. vorst. Ref.) *Hexamminkobalti-1,2-naphthochinon-1-oximat* (*Hexamminkobalti-1-nitroso-β-naphtholat*) ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_6$)₂ [$\text{Co}, 6\text{NH}_3$] (I). B. aus Nitroso-β-naphthol in n. NaOH u. [$\text{Co}, 6\text{NH}_3$]Cl₂. Dunkelgrüner, krystallinischer Nd. Beim Erwärmen auf 40—50° in wss. oder beim Kochen der alkal. Lsg. geht es quantitativ in das rote *Kobalti-1,2-naphthochinon-1-oximat* (II.) über. Mit [$\text{CoCl}(5\text{NH}_3)$]Cl₂ und Na-Nitroso-β-naphtholat bildet sich letztere Verb. schon in der Kälte. — *1-Kobalti-7-oxy-1,2-naphthochinon-1-oximat*, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. B. aus 2,7-Dioxy-naphthalin, CoCl_2 , NaNO_2 bei 100° unter Zusatz von etwas n. HCl. Rötlichbrauner Lack mit grünem Reflex, wl. in W., ll. in wss. A. und Aceton. — *7-Pentammino-1,7-dikobalti-7-oxy-1,2-naphthochinon-1-oximat*, [$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$]₂ [$\text{Co}(\text{NH}_3)_5$]₂ · 3H₂O. B. aus 7-Oxy-1,2-naphthochinon-1-oxim in überschüssigem NH_4OH , CoCl_2 und 20 Vol.-%ig. H_2O_2 beim Erhitzen (15 Min.) auf dem Wasserbade. Schwarzer Nd., l. in wss. NaOH oder konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe. — *1-Kobalti-1,2-naphthochinon-1-oximat-3-carbonsäure*, $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2$. Aus Na-Kobaltinitrit und β-Naphthol-3-carbonsäure in sd., absol. A. Nach 6-stdg. Kochen wird mit konz. HCl angesäuert. Purpurroter Nd., unl. in W., kaum l. in Aceton u. A., ll. in Alkali mit tief rötlichgelber Farbe. L. in h. Eg. — *3-Pentammino-1,3-dikobalti-1,2-naphthochinon-1-oximat-3-carboxylat*, [$\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2$ [$\text{Co}(\text{NH}_3)_5$]]. 1,2-Naphthochinon-1-oxim-3-carbonsäure in 5-n. NH_4OH u. CoCl_2 -Lsg. erwärmt man mit H_2O_2 . Hellrotbrauner Nd., etwas l. in W., wl. in k., 5-n. NaOH-Lsg., l. in wss. A., Aceton, Pyridin, konz. H_2SO_4 und Eg. mit tieferer Farbe. — *2-Kobalti-1,2-naphthochinon-2-oximat-4-sulfosaures β-Naphthylamin*, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2$. Zu Na-α-Naphthol-4-sulfonat, 2-n. NaNO_2 und CoCl_2 gibt man allmählich 5-n. HCl u. fügt nach dem Erhitzen β-Naphthylamin hinzu. Krystallinischer, hellroter Lack, wl. in k. W. und HCl, ll. in wss. Alkali u. konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe. — *4-Pentammino-2,4-dikobalti-1,2-naphthochinon-2-oximat-4-sulfonat*, [$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NS})_2$]₂ [$\text{Co}(\text{NH}_3)_5$]. Aus 1,2-Naphthochinon-2-oxim-4-sulfosäure in NH_4OH , CoCl_2 und H_2O_2 . Purpurrotes Pulver, l. in W., wss. A. und Aceton. Beim Kochen mit Alkali geht die rote Farbe der Lsgg. in Gelb über; die blutrote Färbung der Lsg. in konz. H_2SO_4 ändert sich nicht beim Verdünnen. — *2-Kobalti-6-acetylamino-1,2-naphthochinon-2-oximat-3-sulfosaures β-Naphthylamin*, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2$. Co-Carbovat und NaNO_2 versetzt man langsam mit Eg. und erwärmt auf 40°; nach Zusatz von 6-Acetyl-

amino- α -naphthol-3-sulfosäure erhitzt man unter Rückfluß, bis die Entw. von nitrosen Gasen wieder aufhört. Die tiefrote Paste dieser Co-Verb. vermischt man in sd. W. mit der gleichen Menge β -Naphthylamin. Purpurrotes Pulver, wl. in h. W., l. in k. NaOH-Lsg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 war grünlichschwarz.



3-Pentammino-2,3-dikobalti-6-acetylamino-1,2-naphthochinon-2-oximat-3-sulfonat, $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_3)]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus der Kobaltverb. von 6-Acetylamino-1,2-naphthochinon-2-oxim-3-sulfosäure in NH_4OH , CoCl_2 und H_2O_2 . Purpurroter Nd., nur wl. in W., l. in k. Alkali. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist tiefbraun gefärbt. — 3,6-Dipentammino-2,3,6-trikobalti-8-acetylamino-1,2-naphthochinon-2-oximat-3,6-disulfonat, $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_9\text{N}_3\text{S}_3)]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eine wss. Lsg. von Na-Acetylamino- α -naphthol-3,6-disulfonat, CoCl_2 , NaNO_2 und 2-n. HCl wird nach Zusatz von 20% ig. H_2O_2 auf dem Wasserbad erwärmt (15 Min.). Brauner Nd. — 8-Oxy-1,2-naphthochinon-2-oxim-3,6-disulfosäure. (IV) β -Naphthylaminsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Purpurroter Nd. — 2-Cobalti-8-oxy-1,2-naphthochinon-2-oximat-3,6-disulfosäure. (V), β -Naphthylaminsalz, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_3\text{S}_2)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die wss. Lsg. von Na-1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfonat, CoCl_2 , NaNO_2 und 2-n. HCl wird nach halbstündigem Rühren auf 60° erwärmt; in die sd. Lsg. trägt man β -Naphthylamin ein. — 8-Ammonium-3,6-dipentammino-2,3,6-trikobalti-8-oxy-1,2-naphthochinon-2-oximat-3,6-disulfonat. (VI), $[\text{NH}_4]_2[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{NS}_2)]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Zu der Lsg. der Verb. V gibt man 2-n. CoCl_2 -Lsg., 5-n. NH_4OH und 20 Vol.-% ig. H_2O_2 , erwärmt und kühlt auf 0° ab. Dunkelblaues Pulver, wl. in sd. W., l. in wss. Alkalien. — 3,6-Dipentammino-2,3,6-trikobalti-8-oxy-1,2-naphthochinon-2-oximat-3,6-disulfonat, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{NS}_2)]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die vorsteh. Verb. behandelt man mit überschüssiger HCl . Der purpurrote Lack färbt sich mit NH_4OH blau (s. vorsteh. beschriebene Verb.) — 3,6,8-Tripentammino-2,3,6,8-tetrakobalti-8-oxy-1,2-naphthochinon-2-oximat-3,6-disulfonat (VII), $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{NS}_2)]_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Zu der roten Lsg. von Na-1,8-Dioxy-naphthalindisulfonat, 2-n. CoCl_2 -Lsg. und 5-n. NH_4OH gibt man 2-n. NaNO_2 -Lsg. und 2-n. CoCl_2 -Lsg. und säuert mit Eg . an. Schwarzblaues, krystallinisches Pulver, fast unl. in W. und organischen Lösungsmitteln, unl. in k. Alkali, l. in der Hitze unter Entw. von NH_3 . Die Lsg. in konz.

H_2SO_4 ist violett gefärbt. (Journ. Chem. Soc. London 119. 704—16. Mai. [24/3.] Edgbaston, Univ. of Birmingham.)
SONN.

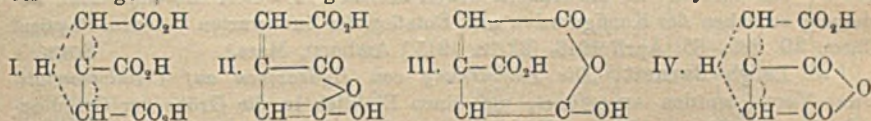
A. P. N. Franchimont† und H. J. Backer, α -Sulfopropionsäure und ihre sauren Salze. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 647; C. 1914. II. 1391.) α -Sulfopropionsäure ist eine starke Säure; ihre sauren Salze verhalten sich gegenüber Indicatoren wie schwache organische Säuren und enthalten daher die Base, zum mindesten in Lsg., an die Sulfogruppe gebunden. — K-Salz, $C_3H_5O_2SK$ (bei 105°), Krystalle. — Ba-Salz, $C_3H_5O_2S_2Ba$, mkr. Krystalle. — Anilinsalz, $C_3H_5O_2S \cdot C_6H_5N$, Nadeln aus A., F. ca. 163°. — α -Naphthylaminsalz, $C_3H_5O_2S \cdot C_{10}H_7N$, bläuliche Blättchen aus A., erweicht gegen 228°, F. gegen 233°. — Saures Strychninsalz der d-Säure. Verbraucht in Ggw. von Phenolphthalein 2 Äquivalente Baryt, in Ggw. von Lackmus oder Methyrot 1 Äquivalent, in Ggw. von Methylorange 0,2 Äquivalent. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 689—93. 15/11. [10/9.] 1920. Leyden u. Groningen.)
RICHTER.

H. J. Backer und J. V. Dubský, Abgeänderte Methode zur Darstellung der α -Sulfocarbonsäuren. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 274; C. 1920. I. 818.) Es wurden folgende Rkk. untersucht: 1. Einw. von 1 Mol. SO_2 auf 1 Mol. Propionsäure. — 2. Einw. von 1 Mol. 100%ig. H_2SO_4 auf 1 Mol. Propionsäureanhydrid. — 3. Einw. von 1 Mol. $H_2S_2O_7$ auf 1 Mol. Propionsäureanhydrid. Beim Arbeiten in Kältemischung entsteht zunächst Propionylschwefelsäure, die sich beim Erwärmen auf 70° in Sulfopropionsäure umlagert; die Ausbeute an Sulfosäure wurde durch Überführung in das Ba-Salz zu 0,36, bezw. 0,55, bezw. 0,75 Mol. ermittelt. — $BaC_3H_4O_2S + 1,5H_2O$. Blättchen durch Eindampfen der wss. Lsg. In k. und w. W. ziemlich gleich l. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 694—98. 15/11. [10/9.] 1920. Groningen, Univ.)
RICHTER.

A. P. N. Franchimont† und H. J. Backer, Die stereoisomeren Komponenten der α -Sulfopropionsäure. (Kurzes Ref. nach Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. s. C. 1914. II. 1391.) Nachzutragen ist folgendes: Saures Strychninsalz der d- α -Sulfopropionsäure. $[M]_D^{20} = -72^\circ$. 100 g der bei 24,6° gesättigten wss. Lsg. enthalten 6,0 g wasserfreies Salz. Triklin (JAEGER). — Saures Strychninsalz der l- α -Sulfopropionsäure. Krystallisiert aus W. in monoklin-sphenoidalen Krystallen mit $1H_2O$. Zers. sich bei 245—250°. 100 g der bei 24,6° gesättigten wss. Lsg. enthalten 27,7 g wasserfreies Salz. $[M]_D^{20} = -152^\circ$. Aus A. krystallisiert ein Salz der Zus. $C_3H_5O_2S \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot C_7H_5OH \cdot \frac{1}{2}H_2O$, das an der Luft einen Teil des A. verliert. — Neutrales Ba-Salz der d-Säure, $C_3H_4O_2SBa \cdot 4H_2O$. Nadeln. 100 g der bei 24,6° gesättigten wss. Lsg. enthalten 2,00 g wasserfreies Salz. $[M]_D^{20} = -14^\circ$. — Neutrales Ba-Salz der l-Säure. $[M]_D^{20} = +14^\circ$. — Neutrales Ba-Salz der d,l-Säure. 100 g der bei 24,6° gesättigten wss. Lsg. enthalten 6,63 g wasserfreies Salz. — Saures Ba-Salz der d- bzw. l-Säure. $[M]_D^{20} = \pm 41^\circ$. — Freie d-Säure, $C_3H_5O_2S + H_2O$. $[M]_D^{20} = +49,5^\circ$. — l-Säure. $[M]_D^{20} = -49,5^\circ$. — Die d-Säure und ihr neutrales K-Salz werden durch 6-stdg. Erhitzen mit W. auf 100° nicht verändert; bei 150° zers. sich die Säure teilweise, während das K-Salz vollständig racemisiert wird. Erhitzen des K-Salzes mit überschüssigem Kali auf 100° bewirkt teilweise Racemisierung. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 751—57. 15/12. [19/10.] 1920. Leyden u. Groningen, Univ.)
RICHTER.

P. E. Verkade, Beiträge zur Kenntnis der Aconitsäure. I. Darstellung und Eigenschaften der Oxyanhydrosäure. Vf. hat die Verss. von BLAND und THORPE (Journ. Chem. Soc. London 101. 1490; C. 1912. II. 1621) wiederholt u. ist teilweise zu anderen Ergebnissen gelangt. Bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Aconitsäure (I) mit 80 g reinstem Acetylchlorid und 200 g Chlf. entsteht in 70—85%ig. Ausbeute fast reine Oxyanhydroaconitsäure vom F. 135° (II. oder III.), swl. in Bzl. Bei länger fortgesetztem Kochen tritt unter Umwandlung in die Anhydroaconitsäure vom

F. 76° (IV.) Lsg. ein. Bei Anwendung von PCl_5 -haltigem Acetylchlorid verläuft die Rk. in gleicher Weise, nur die Umwandlung der Säure vom F. 135° in die Säure vom F. 76° viel rascher. Besondere Verss. bestätigten, daß geringe Mengen PCl_5 die Umwandlung der Säure vom F. 135° in die Säure vom F. 76° katalytisch beschleunigen; vielleicht hängt dies mit der B. eines Chloranhydrids zusammen.



Dieselben Umwandlungen lassen sich mit Essigsäureanhydrid an Stelle von Acetylchlorid bewerkstelligen. Der Gesamtverlauf der Rk. ist demnach durch folgendes Schema wiederzugeben: Aconitsäure vom F. 191° (\rightarrow instabile Aconitsäure vom F. 173°?) \rightarrow Oxyanhydrosäure vom F. 135° \rightarrow n. Anhydrosäure vom F. 76°. Bei der Aconitsäure ist also die n. Anhydrosäure das stabile Endprod., während die Alkylglutaconsäuren schließlich in Oxyanhydrosäuren übergehen. Wahrscheinlich handelt es sich daher in beiden Fällen um verschiedene Ringsysteme, weshalb für die Oxyanhydrosäure vom F. 135° Formel II. vor III. zu bevorzugen ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 381—86. 15/5. [4/4.] Rotterdam, Handelshochschule.)

RICHTER.

J. Coops, *Die Konfiguration der Weinsäuren*. Aus der Unters. der Leitfähigkeitserhöhung einer Anzahl Polyhydroxyverb. bei Ggw. von B(OH)_3 gegenüber der Summe der Leitfähigkeit der Komponenten geht hervor, daß diese Erhöhung nur eintreten kann, wenn die OH-Gruppen einander v. sind. Auf die verschiedenen Stereoisomeren der Weinsäure angewandt, ergab diese Methode einen sehr starken Einfluß der B(OH)_3 , am meisten bei den opt. akt. Säuren und der Traubensäure, weniger bei der Antiweinsäure. Hieraus ergibt sich in Übereinstimmung mit der bisherigen Annahme, daß die COOH -Gruppen sich mehr als die OH-Gruppen untereinander abstoßen, während aus dem unterschiedlichen Verh. der Isomeren geschlossen werden kann, daß in den akt. Weinsäure- B(OH)_3 -Komplexen eine stärkere Annäherung der Säuren zueinander vorhanden ist als im Antiweinsäure- B(OH)_3 -Komplex. Erläuternde Abbildung im Original. Verss. mit Methyl-, Äthylestern und Amiden der Weinsäuren ergaben analoge Erhöhungen, weshalb auch substituierte COOH -Gruppen sich mehr als OH-Gruppen abstoßen. Daraus, daß die α -(OH)-Gruppe acidifizierend wirkt und in den akt. Säuren eine stärkere Häufung saurer Gruppen, die stets eine Erhöhung des Säuregrades bewirkt, vorhanden ist, erklärt sich, daß Traubensäure stärker ist als Antiweinsäure ($K = 10,2 \times 10^{-4}$, bzw. $6,8 \times 10^{-4}$). Aus der Konfiguration der Weinsäuren geht hervor, daß sich leichter Lactone als normale Anhydride bilden können, weshalb letztere denn auch unbekannt sind, während Anhydridb. von Acetylweinsäuren leicht stattfindet. Die KK. der Weinsäuren stimmen mit der fumaroiden Konfiguration überein wie näher dargelegt wird. Ebenso kann man auch die fumaroide Konfiguration der Bernsteinsäure aus den KK. ableiten. — Vf. kommt schließlich zu folgender allgemein geltenden Regel: Man kann die Bindungen zwischen den Atomen durch rotierenden (wentelenden) Elektrizitätsmengen veranschaulichen. Bei völlig gleichen Gruppen an angrenzenden Atomen werden Anzahl, Geschwindigkeiten und Richtung dieser Elektronen gleich sein, und diese Gruppen sich voneinander entfernen. Ist die Elektronendichtigkeit von ein paar gleichen Gruppen größer als von ein paar anderen, dann werden erstere sich kräftiger abstoßen als letztere. Diese Vorstellung führt aber zu der Konsequenz, daß auch verschiedene Gruppen sich abstoßen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 368—74. 8/11. [25/9.*] 1920. Delft-Rotterdam.)

GROSZFELD.

Ernest Anderson, *Die Isomerie der α - und β -Formen von Zuckerarten.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1510; C. 1911. II. 1320.) Nach Vf. enthält α -*d*-Glucose einen „4-atomigen“, β -*d*-Glucose einen „3-atomigen“ Lactonring, und dieselben Beziehungen sollen für die α - und β -Formen aller Pentosen und Hexosen gelten. Im Anschluß an die frühere Arbeit erörtert Vf. weiter die empirische Beziehung zwischen der Konfiguration und Rotation der Zuckerarten. (Journ. Physical Chem. 20. 269–85. April 1916. [22/12. 1915.] Amherst, Mass.) SONN.

W. Leigh Barnett, *Die Einwirkung von Hydrazinen auf Celluloseacetate.* Diese Verss. wurden ausgeführt, um einen Einblick in die Größe der Cellulosemoleküle zu erhalten. Diese selbst ist wegen ihrer Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ein ungeeignetes Ausgangsmaterial. Dagegen konnten bei Einw. von Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin auf die Di- und Triacetate der Cellulose Hydrazone erhalten werden. Schreibt man diesen Estern die Mol-Größe $[C_6H_5O_2(CH_2CO)_n]_n$ zu u. nimmt an, daß sie eine reaktionsfähige CO-Gruppe enthalten, was durch die Formel $C_{6n}H_{7n}O_{n-1}O(CH_2CO)_n$ zum Ausdruck gebracht wird, so muß das Phenylhydrazon auf Grund seines N-Gehalts und das Bromphenylhydrazon auf Grund seines N- und Br-Gehalts einen Rückschluß auf den Wert n gestatten. Die Verss. ergaben sehr voneinander abweichende Resultate.

Experimentelles. Die Celluloseacetate wurden in verschiedenen Lösungsmitteln mit Phenylhydrazon, bezw. dem p-Bromderiv. derselben längere Zeit erhitzt, das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbad verdunstet, bezw. mit Wasserdampf abgetrieben, u. das erhaltene Prod. so lange umgefällt, bis es konstante Analysenwerte gab. Die Einw. von Phenylhydrazin führt in der Regel zu Verbb. mit scharfen FF. die hellgraue, gelbliche oder schwach bräunliche amorphe Pulver darstellen. Die Dauer des Erhitzens übt keinen so großen Einfluß auf die Natur des entstehenden Prod. aus wie das Lösungsmittel. Ferner beeinflußt auch die Art der Cellulose, aus der die Acetate hergestellt worden waren, die B. des Hydrazons. Die aus Filtrierpapier u. Baumwolle gewonnenen Prodd. lieferten Phenylhydrazone, die bei Erwärmen auf 100° in gelbe, durchscheinende Harze übergingen, deren alkoh. Lsgg. an Schellack erinnern. In der Tabelle I sind die experimentellen Daten der erhaltenen Verbb. zusammengestellt.

Die Einw. von Bromphenylhydrazin führte zu relativ N-ärmeren Verbb. Auch hier machte sich der Einfluß der Lösungsmittel stark geltend. Dagegen verschwand der Einfluß der Herkunft des Ausgangsmaterials. Tabelle II gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle I.

Lösungsmittel	Zeit. Stdn.	F.	N-% gef.	n	N-% ber.
Phenol	10	229	1,02	9	1,04
Chloroform	50	239	4,16	2	4,20
Phenol	10	245	0,76	12	0,79
Toluidin	14	245	0,87	11	0,86
Toluidin	8	245	0,875	11	0,86
Pyridin	12	245	4,44	2	4,20
Chloroform	5	245	2,86	3	2,94
Anilin	3	251	4,01	2	4,20
Eisessig	8	260	1,78	5	1,83
Eisessig	10	262	0,90	10	0,94
Nitrobenzol	9	262	0,93	10	0,94
Anilin	3	262	2,78	3	2,94
Nitrobenzol	9	265	1,51	6	1,54
Chloroform	12	245	1,785	6	1,78
Chloroform	30	245	2,19	5	2,12
Chloroform	30	245	2,22	5	2,12

Die 3 letzten Verss. waren mit Diacetaten ausgeführt worden.

Tabello II.

Lösungsmittel	Zeit. Stdn.	F.	Br-% gef.	Br-% ber.	n
Anilin	48	243	1,07	1,085	25
Eisessig	22	245	3,57	3,66	7
Eisessig	5	265	2,66	2,62	10
o-Toluidin	5	266	1,72	1,68	16
Nitrobenzol	10	272	2,96	2,90	9
Eisessig	8	273	1,88	1,90	14
Chloroform	18	278	1,01	1,01	27
Pyridin	17	278	2,80	2,90	9
Phenol	4	287	0,77	0,76	36
Nitrobenzol und Eg.	1	287	1,08	1,085	25
Anilin	4	287	1,15	1,13	24
Acetanhydrid	16	287	1,65	1,68	16

(Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 61—63. 31/3. Cambridge.)

OHLE.

Hans Pringsheim, Oxy- und Hydrocellulose. Erörterung auf Grund der neuesten Ergebnisse der Polysaccharidchemie. (Cellulosechemie 2. 57—61. Beilage zum Papierfabr. 19. 17/6. Berlin.)

SÜVERN.

S. V. Hintikka, Über die Konstitution des Ligninmoleküls. Die Annahme von KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 707. 1862; C. 1920. III. 98. 891), daß im Lignin sich ein Acroleinkomplex $R \cdot CH : CH : CHO$ vorfindet, aus dem sich beim Sulfitkochprozeß zuerst Sulfosäure $R \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3OH)CHO$ bildet, die mit Naphthylaminsalzen ein gelbes cyclisches Salz bildet, wird nicht als begründet angesehen. (Cellulosechemie 2. 63—64. 17/6. Beilage zur Papierfabr. 19. Pappers-, Trävaru-och Industritidskrift för Finland 1921. 87.)

SÜVERN.

Ernst Beckmann und Otto Liesche, experimentell bearbeitet von Fritz Lehmann, *Lignin aus Winterroggenstroh.* Die Vff. versuchten, durch *Behandlung von Stroh mit NaOH* in der Kälte (vgl. BECKMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 32. 81; C. 1919. IV. 791) zu einem möglichst unveränderten *Lignin* zu gelangen. Um einwandfreie Präparate zu erhalten, wurde vom Erhitzen mit Säuren zur Beseitigung von Pentosan und Hexosan abgesehen; die Beseitigung gelingt durch Fällen mit A. oder CH_3OH (ALLEN und TOLLENS, LIEBIGS Ann. 260. 289). Einfacher ist es, gleich mit alkoh. Lauge (2%, 1g) aufzuschließen. Bei A. ging der Laugentiter stärker zurück. Dreimalige Wiederholung des Aufschlusses ergab 7% Lignin; der Rückstand ergab beim Säureaufschluß nach WILLSTÄTTER noch 15% Lignin, so daß der Ligningehalt des verwendeten Strohs sich auf 22% berechnet. Das Verh. der Ligninpräparate gegen Lösungsmittel ist in einer Tabelle zusammengestellt. Die Übereinstimmung der Elementaranalysen verschiedener Proben nach verschiedenen Darst.: ist größer als erwartet. Das Dunkelwerden oder Verharzen in der Hitze scheint durch Polymerisation ohne sonstige Änderung des Moleküls veranlaßt zu werden. Das Verhältnis $C : OCH_2$ liegt im allgemeinen zwischen 10 : 1 und 11 : 1; es scheint sich mit dem Grade der Reinheit, Alkalilöslichkeit u. helleren Farbe des Lignins dem Wert 10 zu nähern. Unter Zugrundelegung des letzteren Wertes ergeben die Analysen folgende Bruttoformeln des *Lignins*: $C_{46}H_{44}O_{15} = 764,6$ oder $C_{43}H_{40}O_{16} = 808,6$; die Werte beider Formeln liegen innerhalb der Fehlergrenzen der in Betracht gezogenen Analysen. Das Mol.-Gew. des Lignins (nach der Siedemethode in Eg. und Pyridin und Gefriermethode in Phenol) entspricht den beiden Bruttoformeln. — Das in Pyridin als Lösungsmittel dargestellte *Benzoyllignin* zeigt in seiner Analyse gute Übereinstimmung mit der theoretischen Formel $C_{86}H_{72}O_{11} \left\langle \begin{matrix} (OCH_2)_4 \\ (COC_6H_5)_4 \end{matrix} \right.$. Das *p*-Brombenzoyllignin und *p*-Nitro-

benzoyllignin stimmen weniger gut mit der theoretischen Annahme überein; die Ursache ist in der Schwierigkeit der vollständigen Benzoylierung und Reinigung des Reaktionsprod. zu suchen. Es darf angenommen werden, daß die Vers. zu folgender Differenzierung der Bruttoformel führen: $C_{10}H_{28}O_7 \left(\begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OH)_4 \end{matrix} \right)$. — Aus der Analyse des *Natriumlignates* ergibt sich ein abweichender Wert des Äquivalentgewichts des Lignins; entweder ist bei überschüssigem Lignin als Bodenkörper nicht vollständige Absättigung eingetreten, oder es ist überschüssiges Lignin in kolloidaler Form durchs Filter gegangen. — In einer Tabelle sind die Formeln für Lignin und ihre Berechnung in Atomprozenten mit einem Hinweis auf die Ableitungsart zusammengestellt und in einer Skizze die Formeln in bezug auf ihren Atomprozentgehalt in einem System von Dreieckskoordinaten (vgl. LIESCHE, Ztschr. f. physik. Ch. 94. 663; C. 1920. III. 469) als Punkte dargestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 285—88. 24/6. [9/6.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

JUNG.

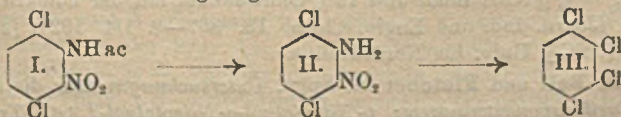
Geo. A. Hulett und O. A. Nelson, *Die Graphitsäure, ein kolloidales Oxyd des Kohlenstoffs*. Vff. finden, daß bei der Vertreibung des W. aus der Graphitsäure die Dampfdruckkurve stetig sinkt, ohne daß an irgendeiner Stelle ein Knick bemerkbar ist, daß also ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei dem von einem Kolloid auf seiner großen Oberfläche adsorbierten W. Die durchsichtigen Tafeln der Graphitsäure bestehen aus einer sehr großen Zahl von außerordentlich dünnen Täfelchen, und man kann die Beziehungen dieses Stoffes zum W. und deren Veränderlichkeit durch die Annahme erklären, daß die Graphitsäure ein festes Oxyd des C. (mit den mutmaßlichen Formeln C_8O oder $C_{11}O_2$) ist, dessen ungewöhnlich große Oberfläche mit adsorbiertem W. bedeckt ist. Eine Anzahl von Angaben, die sich in der Literatur finden, machen das Bestehen von Oxyden des C., die reich an W. und arm an O. sind, wahrscheinlich. (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 103—19. 8/4. [März.] 1920. Boston, PRINCETON Univ.)

BÖTTGER.

W. A. Selvig und W. C. Ratliff, *Das Problem, den Graphitkohlenstoff zu bestimmen*. (Vgl. HULETT und NELSON, Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 103; vorst. Ref.) Mittels der Methoden von B. C. BRODIE (Philos. Trans. 149. [I] 249. 1859) und von L. STAUDENMAIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. II. 1481. 32. II. 1394) zur Oxydation des Graphits zur Graphitsäure mittels $KClO_3$ und rauchender HNO_3 , im ersten, mittels eines Gemisches von konz. H_2SO_4 und HNO_3 und darauf folgendem Zusatz von $KClO_3$, im zweiten Fall wurden Graphitsorten aus Alabama, Pennsylvania und Ceylon, sowie Proben von Achesongraphit, endlich Gemenge von Ceylon- und Achesongraphit mit Anthrazit, bituminöser Kohle und Koks oxydiert. Dabei zeigte sich, daß das Verfahren von STAUDENMAIER bei Stoffen, die relativ große Mengen von amorphem C enthalten, nicht anwendbar ist, weil die Reaktion stürmisch und zuletzt explosionsartig verläuft. Bei Anwendung des Verf. von BRODIE auf amorphen C in der Form von Anthrazit und bituminöser Kohle entsteht keine Graphitsäure, wohl aber bilden sich geringe Mengen dieser Verb. aus Koks, woraus hervorgeht, daß der Koks geringe Mengen Graphitkohlenstoff enthält. Durch die gewöhnlichen Trockenmethoden kann man die Graphitsäure nicht bis zum konstanten Gewicht trocknen, da ihr Feuchtigkeitsgehalt starken Schwankungen unterworfen ist; ihren Gehalt an C u. H kann man dagegen durch eine mit Vorsicht im Verbrennungsofen ausgeführte Verbrennung genau ermitteln. Die Umwandlung des Graphits in Graphitsäure nach dem Verf. von BRODIE kann durch eine nachfolgende Behandlung mit H_2SO_4 und $KMnO_4$ beschleunigt werden. Behandelt man C in Form von Kohle, Koks, calciniertem Anthrazit, sowie von natürlichem und künstlichem Graphit nach dem Verf. von BRODIE, so entweichen wechselnde Mengen CO_2 . Bestimmt man den Graphitkohlenstoff einmal durch

direkte Verbrennung des Graphits, sodann indirekt, indem man ihn zunächst nach dem Verf. von BRODIE in Graphitsäure umwandelt und diese dann verbrennt, so ergeben sich im ersteren Fall höhere Werte als im letzteren, und zwar sind die Unterschiede beim Ceylon- und Achesongraphit am kleinsten, beim Alabama- und Pennsylvaniagraphit am größten. Dies rührt möglicherweise von Strukturverschiedenheiten der einzelnen Graphitarten (schichtenförmige Struktur) her. Diese Verschiedenheiten vermögen indes nicht die Tatsache zu erklären, daß bei gleicher Behandlung von Alabama- und Pennsylvaniagraphit mit oxydierenden Gemischen mehr CO_2 entweicht als von Ceylon- und Achesongraphiten, vielmehr erklärt sich dies aus den nachfolgenden Tatsachen. Graphitsäure verliert bei der Behandlung mit dem BRODIEschen Gemisch langsam CO_2 . Anscheinend bildet sich bei der Behandlung von Graphitkohlenstoff mit oxydierenden Gemischen eine Reihe von Oxydationsprodd., deren Endglieder CO und CO_2 sind. Die größte Ausbeute an Graphitsäure wird innerhalb ziemlich enger Grenzen in bezug auf Temp., Zeit und Oxydationsmittel erhalten. Beim Ceylon- und Achesongraphit, bei denen die Umwandlung des Graphitkohlenstoffs in Graphitsäure mit verhältnismäßig sehr großer Geschwindigkeit erfolgt, ergeben die Bestst. des C nach dem Verf. von BRODIE und STAUDENMAIER Werte, die von dem wahren Gehalt an Graphitkohlenstoff um höchstens 5% abweichen. Alabama- und Pennsylvaniagraphit, zu deren Umwandlung eine längere Zeitdauer erforderlich ist, ergaben viel zu niedrige Werte, offenbar deshalb, weil bei ihrer Umwandlung ein größerer Verlust an CO u. CO_2 stattfand. C in der Form von Koks und teilweise calciniertem Anthrazit erfordern, auch wenn sie fein gemahlen sind, eine öfter wiederholte Behandlung als Ceylon- und Achesongraphit. (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 121—54. 8/4. 1920. Boston Meeting. [12/3. 1920.] Pittsburgh, Pa. Pittsburgh, Experiment. Station Bureau of Mines. Chem. Lab.) BÖTTGER.

A. F. Holleman, *Über die drei Tetrachlorbenzole, das Pentachlorbenzol und das Hexachlorbenzol; ihre Reaktion mit Natriummethylat.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 195; C. 1918. I. 917.) 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (mit C. van der Hoeven). Aus Bzl. + 0,5% Fe-Pulver durch Einw. der berechneten Menge Cl, zuletzt bei 160—170°. Noch besser eignet sich p-Dichlorbenzol als Ausgangsmaterial. F. 138°. Liefert mit NaOCH_3 bei 180° 2,4,5-Trichloranisol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Nadeln aus verd. A., F. 70°. Daneben entsteht 2,4,5-Trichlorphenol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OH}$. F. 66°. Benzoat. Verfilzte Nadeln aus A. u. Bzl., F. 92°. — 1,2,4,6-Tetrachlorbenzol. Durch Chlorieren von Anilin in CCl_4 und Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Cl. F. 51°. Mit NaOCH_3 entsteht 2,3,5-Trichloranisol, Krystalle aus Aceton, F. 82°, und das zugehörige, nicht rein erhaltene Phenol, dessen Benzoat, Nadeln aus A., bei 103° schm. Die Konst. ergibt sich aus der Verschiedenheit von den bekannten Phenolen, von denen 3,4,5-Trichlorphenol aus 3,4,5-Trichloranilin durch Diazotieren und Verkochen dargestellt wurde. Benzoat, Nadeln aus A., F. 118—119°. — 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (mit C. van der Hoeven und F. E. van Haeften). 2,3-Dinitro-1,4-dichlorbenzol liefert mit alkoh. NH_3 auf dem Wasserbade Nitroaminodichlorbenzol, das beim Diazotieren und Verkochen mit Kupferlsg. in das Tetrachlorbenzol übergeht. Eine andere Darstellungsmöglichkeit ist durch das Schema I.—III. gegeben.



Liefert mit NaOCH_3 2,3,4-Trichloranisol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, das mit 48% ig. HBr bei 180° verseift wurde. Das Benzoat des entstandenen Phenols schm. bei 141° wie die aus 2,3,4-Trichloranilin durch Diazotieren usw. bereitete Verb. Neben diesem

Trichloranisol entsteht *2,3,6-Trichlorphenol*, $C_6H_3Cl_3 \cdot OH$. Nadeln aus PAe, F. 55°. Das mit viel überschüssigem Benzoylchlorid bereitete *Benzoat* schm. bei 90°. — *Pentachlorbenzol* (mit C. van der Hoeven). Findet sich in erheblicher Menge in den Rückständen der Darst. des 1,2,4,5-Tetrachlorbenzols, aus denen es sich jedoch nur schwer isolieren läßt. Leicht darstellbar durch Überführung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in das Mononitroderiv. vom F. 98°, Red. mit Fe + HCl durch *2,3,5,6-Tetrachloranilin* vom F. 110° (nach BEILSTEIN, Ztschr. f. Ch. 1868. 227, 90°), Diazotieren mit Nitrosylschwefelsäure und Ersatz der Diazogruppe durch Cl. Farblose Nadeln aus A., F. 86°. Liefert mit $NaOCH_3$ *2,3,5,6-Tetrachlorphenol* und wenig *2,3,4,5-Tetrachlorphenol*. — *2,3,5,6-Tetrachlorphenol*, $C_6HCl_4 \cdot OH$. Synthese gelang durch Auflösen von 11,5 g *2,3,5,6-Tetrachloranilin* in 38 ccm H_2SO_4 (1 g $NaNO_2$ in 10 ccm), Zusatz von 38 ccm konz. H_2SO_4 , Erwärmen bis zur Leg. (Wasserbad) und Erhitzen des Filtrats auf 170—180° bis zum Aufhören der N-Entw. Krystalle aus Lg., F. 115°. *Methyläther*, Nadeln aus A., F. 88°. — *2,3,4,5-Tetrachlorphenol*, $C_6HCl_4 \cdot OH$. F. des *Benzoats* 110°. — *Hexachlorbenzol* (mit van der Hoeven). Durch erschöpfende Chlorierung des Rückstandes vom 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, F. 226°. War nach $6\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit $NaOCH_3$ auf 180° nur zum Teil verändert; erhalten wurden *Pentachlorphenol* und *Pentachloranisol*. Vergleicht man die Chlorbenzole bzgl. ihrer Reaktionsfähigkeit gegen $NaOCH_3$ (Zahlen im Original), so ergibt sich wachsende Reaktionsfähigkeit eines Cl-Atoms mit steigender Anzahl der Cl-Atome; bei Tetrachlorbenzol wird ein Maximum erreicht. Es wird regelmäßig dasjenige Cl-Atom ersetzt, das in m-Stellung zu einem oder mehreren anderen Cl-Atomen steht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 736—50. 15/12. [30/6.] 1920. Amsterdam, Univ.)

RICHTER.

Alphonse Mailhe, *Über die Halogenderivate des Methyläthylbenzols*. Durch Überleiten von *Terpentinöl* über Cu bei 600° entsteht *1-Methyl-3-äthylbenzol*, das bei der Oxydation mit verd. HNO_3 Isophthalsäure, bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure Dinitroisophthalsäure vom F. 215° liefert. Durch Chlorieren in Ggw. von Jod wurden die folgenden Derivv. erhalten: *6-Chlor-1-methyl-3-äthylbenzol*, $C_9H_8Cl(CH_3)(C_2H_5)$. Kp. 200—202°. Liefert mit verd. HNO_3 *6-Chlor-m-toluylsäure*, F. 207—208°. — *4,6-Dichlor-1-methyl-3-äthylbenzol*, $C_9H_6Cl_2(CH_3)(C_2H_5)$. Konst. nach Analogien angenommen. Nadeln, F. 126°. — *2,4,6-Trichlor-1-methyl-3-äthylbenzol*, $C_9H_3Cl_3(CH_3)(C_2H_5)$. Nadeln aus h. A., F. 205°. — Liefert, in CCl_4 suspendiert, mit Cl in Ggw. von Jod *Tetrachlor-1-methyl-3-äthylbenzol*, $C_9Cl_4(CH_3)(C_2H_5)$. Nadeln aus A., F. 158°. — *6-Brom-1-methyl-3-äthylbenzol*, $C_9H_7Br(CH_3)(C_2H_5)$. Mit Br in Ggw. von S oder Jod. Kp. 220—221°; Kp.₄₅ 135—140°. Wird durch verd. HNO_3 zu *6-Brom-m-toluylsäure*, F. 209°, oxydiert. — *4,6-Dibrom-1-methyl-3-äthylbenzol*, $C_9H_5Br_2(CH_3)(C_2H_5)$. Konst. nach Analogien angenommen. Nadeln aus h. A., F. 210°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 290—94. 20/5. [25/3.]) RICHTER.

James M. Bell und Edward B. Cordon, *Untersuchungen über die Nitrotoluole*. VI. *Das Dreikomponentensystem: o-Nitrotoluol-p-Nitrotoluol-1,2,4-Dinitrotoluol*. (V. Vgl. BELL, CORDON, SPRY und WHITE, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 59; C. 1921. III. 528.) F.-Vers. ergaben ein eutektisches Gemisch mit 62% *o-Nitrotoluol*, 19% *p-Nitrotoluol* und 19% *Dinitrotoluol* mit der eutektischen Temp. von -20,1°. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 307—S. 1/4. 1921. [21/12. 1920.] Chapel Hill, [N. C.], Univ. für Nordkarolina.) GRIMME.

James M. Bell und Fletcher H. Spry, *Untersuchungen über die Nitrotoluole*. VII. *Das Dreikomponentensystem: p-Nitrotoluol-o-Nitrotoluol-1,2,4,6-Trinitrotoluol*. (VI. Mitt. vgl. BELL und CORDON, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 307; vorst. Ref.) Eutektisches Gemisch mit 65,5% *o-Nitrotoluol*, 19,5% *p-Nitrotoluol* u. 15% *Trinitrotoluol* mit der eutektischen Temp. von -19,5°. (Journ. Ind. and Engin.

Chem. 13. 308. 1/4. 1921. [21/12. 1920.] Chapel Hill, [N. C.], Univ. für Nordkarolina.) GRIMME.

A. F. Holleman, A. I. den Hollander und F. E. van Haeften, *Über das Produkt der Nitrierung von p-Dichlorbenzol*. Nitriert man unter den von DEN HOLLANDER (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 488; C. 1920. III. 338) angegebenen Bedingungen u. kristallisiert das Reaktionsprod. fraktioniert aus A., so erhält man leicht 1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol, F. 105°, u. 1,4-Dichlor-2,3-dinitrobenzol, F. 103°. Aus dem Rückstand läßt sich 2,5-Dinitro-1,4-dichlorbenzol, F. 119°, isolieren, indem man mit alkoh. NH₃ stehen läßt, vom ausgeschiedenen 4-Chlor-2,6-dinitranilin abfiltriert, die im Filtrat enthaltene Substanz in Bzl. mit H₂SO₄ schüttelt und noch beigemengtes 2,3-Dinitroderiv. in gleicher Weise mit NH₃ in der Wärme als 3,6-Dichlor-2-nitranilin entfernt. Ist die Nitrierung nicht energisch genug verlaufen, so findet sich an Stelle des 2,5-Dinitroderiv. 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol vom F. 56°, das mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme leicht auch die 2,5-Dinitroverb. in beträchtlicher Menge liefert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 323—26. 15/5. [16/3.] Amsterdam, Univ.) RICHTER.

Sydney Albert Pearman, *Derivate des m-xylols*. Das bei der Nitrierung von m-4-Xylidin entstehende Gemisch von 2-Nitro- und 6-Nitroderiv. wurde zur Entfernung der 2-Nitroverb. wiederholt mit PAe. (40—60°) extrahiert. 6-Nitro-m-4-Xylidin. Aus A. kristallisiert, F. 123°. — 6-Nitro-m-xylol-4-azoresorcin, C₁₄H₁₁O₄N₂. Aus Eg. kleine, hellrote, tafelförmige Krystalle, die bei 230° verkohlen und bei 248° sich aufblähen. — Diacetylderiv., C₁₈H₁₇O₆N₂. Aus A. glänzende, orangefarbene Blättchen, F. 145—147°. — 6-Nitro-m-Xylol-4-azosalicylsäure, C₁₈H₁₃O₆N₂. Ziegelroter, amorpher Nd., der bei 210° sintert u. sich bei 220—224° zers. — Sie färbt chromierte Wolle tiefgelb an. — Acetyl-4,6-diamino-m-xylol, C₁₀H₁₄ON₂. 25 g acetyl-6-Nitro-m-4-xylidin (F. 159—160°) werden mit 50 g Zn-Staub u. 350 ccm 50% ig. A. + 5 g NH₄Cl reduziert. Aus h. W. derbe Nadeln mit Metallglanz in feuchtem Zustand, trocken weiß u. undurchsichtig. Aus Bzl. matte Nadeln, F. 164—166°. — 6-Acetylamino-m-xylol-4-azo-β-naphthol, C₂₀H₁₆O₃N₂. Aus Eg. matte, scharlachfarbene Nadeln, die nicht unterhalb 300° schm. — 6-Amino-5-methylindazol, C₈H₈N₂. B. durch Red. von 6-Nitro-5-methylindazol mit FeSO₄ + NH₄OH. Aus A. hexagonale Tafeln, aus Bzl. glänzende Nadeln, F. 241—242°. Ll. in verd. Mineralsäuren u. A., mäßig l. in h. W., nur wl. in h. Bzl. — Di-p-toluolsulfonyl-4,6-diamino-m-Xylol, C₂₂H₂₄O₄N₂S₂. Aus A. kleine, weiße Nadeln, F. 221—222°. — Bei der Einw. von CH₂O auf 4,6-Diamino-m-xylol entstand nach dem Hinzufügen von konz. H₂SO₄ zu dem gelben Nd. das Sulfat (C₁₀H₁₃N₂)₂H₂SO₄. Aus A. kleine, weiße, haarförmige Nadeln, die bei 200° rot werden und sich bei 248° zers. — Die freie Base [C₁₀H₁₃N₂]₂ wurde nacheinander aus A., Bzl. u. PAe. (65—75°) kristallisiert; schneeweiße Nadeln von asbestartigem Aussehen, F. 223,5—226°. — Monoacetylderiv., C₁₄H₁₄ON₂. Aus Eg. Prismen. (Journ. Chem. Soc. London 119. 717—21. Mai. [24/3.] Birmingham, Edgbaston, Univ.) SONN.

Maria de Angellis, *Über die Krystallform des Nitrodichloracetanilids*, C₆H₂N¹O₂.Cl².Cl⁰.NH²(C₂H₅O). F. 129,8. Dimorph. Die prismatischen Krystalle der stabilen α-Modifikation entstehen durch langsame Verdunstung der Lsg. in A., Mischung von A. und Ä., Essigester u. a., während die metastabile β-Form manchmal durch Abkühlen der konz. Lsg. in Essigsäure, Chlf. oder in einer Mischung derselben entsteht. — α — Modifikation: monoklin prismatisch a : b : c = 1,1507 : 1 : 1,1348, β = 66°23'. β — Modifikation: monoklin prismatisch a : b : c = 1,5792 : 1 : 1,0952, β = 62°23½'. Gehen spontan in die α = Modifikation über, besonders leicht in der Berührung mit der Mutterlauge oder beim Zerbrechen der Krystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 247—51. [21/3. 1920.]) BISTER.

D. R. Nijk, *Über kristallisiertes Acetylphenylurethan*. Aus Chlorameisensäure-

ester und der Na-Verb. des Acetanilids in Bzl.; man vermeidet die von PAAL und OTTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2539; C. 90. II. 748) versuchte Reinigung mit Soda und destilliert direkt, zuletzt im Vakuum. Durch Kochen von Phenylurethan mit Essigsäureanhydrid, das mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts an Acetylchlorid versetzt worden ist. Farblose, rhombisch-bipyramidale Krystalle aus PAc. (JAEGER), F. 59°. — *p*-Acetophenylurethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus *p*-Aminoacetophenon und Chlorameisensäureäthylester in Ä. bei Ggw. von KOH. Krystalle aus A., F. 158°. Wl. in Ä. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 639–703. 15/11. [13/9.] 1920. Leyden, Univ.)

RICHTER.

E. Puxeddu und M. Gennari, *Die physikalisch-chemische Untersuchung der sog. Oxyazoverbindungen.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 50. II. 149; C. 1921. I. 530.) Zur Aufklärung der bekannten Streitfrage, ob die sog. Oxyazoverbb. die Struktur von Azophenolen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, oder von Chinonhydrzonen, $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$, besitzen, haben die Vf. versucht, die molekulare Leitfähigkeit der K- u. Na-Salze zu bestimmen. Untersucht wurden *p*-Oxyazobenzol, Benzolazo *o*-kresol, Benzolazo *m*-kresol, Benzolazo *p*-kresol, *o*-Toluolazophenol, *m*-Toluolazophenol und *p*-Toluolazophenol. Von diesen erwies es sich nur beim *o*-Toluolazophenol möglich, die Verb. in der äquivalenten Menge KOH oder NaOH zu lösen. Alle Alkalisalze der Oxyazoverbb. zeigen die Erscheinung der hydrolytischen Spaltung.

p-Oxyazobenzol. Rote Krystalle, F. 151–153°. — *o*-Toluolazophenol. Krystalle aus Bzl. + Eg., F. 102–103°. $\Lambda_{1024-32} = 14,12$ für das Na-Salz und 21,3–20,9 für das K-Salz bei 25°. Die entsprechenden Leitfähigkeitsbest. für Benzolazo-*o*-kresol ergaben ganz andere Werte, während nach OSTWALD isomere Ionen gleiche Wanderungsgeschwindigkeit zeigen sollen. (Gazz. chim. ital. 51 I. 147–52. März 1921. [Nov. 1920.] Cagliari, Chem. Inst. d. Univ.)

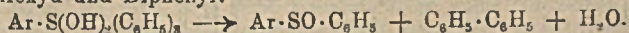
POSNER.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums. Teil XXIV. dl-Derivate von Silicoäthan.* (Teil XXIII: vgl. MEADS, KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 107. 459; C. 1915. II. 124.) *dl*-Diphenyl-diäthyl-dipropylsilicoäthan, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Si} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Si}_2$. B. durch 24-stdg. Kochen einer Xylollsg. von Phenyläthylpropylsilicylechlorid mit Na. Aus den beiden Hauptfraktionen (Kp.₅, 225–275°) durch weitere fraktionierte Dest. Kp.₁₀₀ 265–270°. Ziemlich viscose Fl. von schwach aromatischem Geruch, leichter als W. und nur sehr wenig mit Dampf flüchtig. Wl. in k. CH_3OH , leichter in h., mischbar mit Aceton und den meisten organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen. Es wird von Br unter B. von BrC_6H_5 angegriffen und von konz. H_2SO_4 bei 100° unter Freiwerden von C_6H_6 zers. Gegen Alkali ist es sehr beständig. — *dl*-Dibenzyl-diäthyl-dipropylsilicoäthan, $\text{Si} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Si}_2$. Die Xylollsg. von Benzyläthylpropylsilicylechlorid wird 10 Stdn. mit Na erhitzt. Aus dem Rohprod. wurde als reinste Fraktion die mit Kp.₃₀ 244–248° erhalten. Farbloses, ziemlich leichtfl. Öl von schwachem, angenehmem Geruch, leichter als W. Wl. in k. CH_3OH ; mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird von Br erst nach einiger Zeit angegriffen. Gegen Alkali sehr beständig. — *Disulfosäure*, $\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Si} - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H}$. Man erwärmt die Si-Verb. mit konz. H_2SO_4 5–10 Min. auf dem Wasserbad oder überläßt sie nach Zusatz des 3 fachen Volumens H_2SO_4 einige Stdn. bei gewöhnlicher Temp. sich selbst. Das *Brucinsalz*, Sulfosäure + $2\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, fällt als halb feste M. auf Zusatz von Brucin-HCl zu der neutralen NH_4 Salzlsg. Der in Aceton unl. Anteil bildete nach weiterem Fraktionieren aus einem Gemisch von Chlf., Bzl. und Aceton ein farbloses Pulver. — *l*-Menthylaminsalz, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$, $2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$, $3\text{H}_2\text{O}$. Aus NH_4 -Salz und *l*-Menthylamin-HCl. Aus CH_3OH + Aceton und schließlich aus feuchtem Essigester ein farbloses Pulver, das u. Mk. farnartige Krystalle aufwies. F. wasserfrei 220° nach Sinterung und Gelbfärbung von 208°

an. Ll. in k. CH_3OH , fast unl. in trockenem Aceton und Essigester, ziemlich l. in feuchtem Aceton u. Essigester. (Journ. Chem. Soc. London 119. 647—53. Mai. [1/2.] Nottingham, Univ. College.) SONN.

S. C. J. Olivier und K. J. B. de Kleermaeker jr., *Über die symmetrische Brombenzoldisulfosäure. 1-Brombenzol-3,5-disulfochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2\text{BrS}_2$. Aus Brombenzol durch Kochen mit 10 Tln. H_2SO_4 (8 Stdn.) nach HERZIG (Monatshefte f. Chemie 2. 192) oder nach dem Verf. des Vfs. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 307; C. 1919. I. 722), Umwandlung der Säure in das Pb-Salz usw. Krystalle aus Ä., F. 99—100°. Gibt mit 1-Brombenzol 2,4-disulfochlorid, F. 103°, starke Schmelzpunktsdepression. Ll. in Bzl., Chlf., CS_2 , zwl. jn k. Ä. Zeigt in Ä. Photolyse. — *Diamid*. Nadeln aus A., F. 255—256°. Wl. in A., swl. in W. — *1-Brombenzol-3,5-disulfosäure*. Ba-Salz; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2,5\text{H}_2\text{O}$. Nadeln aus h. W., die bei 100—105° $1,5\text{H}_2\text{O}$ verlieren; K-Salz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BrS}_2\text{K}_2$. Wasserhaltige Nadeln aus W., l. in k., sl. in h. W. Die Salze sind verschieden von den Salzen der 1-Brombenzol-2,4-disulfosäure von ZANDER (LIEBIGS Ann. 198. 10). Beim Erhitzen des Chlorids mit PCl_5 auf 230—240° entsteht 1,3,5-Trichlorbenzol. Die Umlagerung bei der hohen Temp. nicht ausgeschlossen war, wurde die Konst. der Säure noch auf anderem Wege ermittelt. Die Überführung in *1-Aminobenzol-3,5-disulfosäure* gelingt entsprechend der FISCHERSchen Regel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3808; C. 92. I. 163) nicht durch Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 160—180°, vielmehr ist Erhitzen des NH_3 -Salzes mit wss. NH_3 in Ggw. von CuSO_4 auf 170—180° erforderlich. Das hieraus nach SANDMEYER gewonnene 1-Chlorbenzol-3,5-disulfochlorid wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Isomere Disulfosäuren konnten nicht gefunden werden. Das wl. Pb-Salz von HERZIG dürfte ein basisches Salz der s. Säure gewesen sein. Identisch mit dieser Säure ist auch die von HEINZELMANN (LIEBIGS Ann. 188. 177) aus „ α -Nitrobenzoldisulfosäure“ gewonnene Säure. Die Säure von ZANDER (LIEBIGS Ann. 198. 28) aus Dimetanilsäure muß entsprechend der Formel der letzteren (vgl. OLIVIER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 499; C. 1921. I. 865) als 1-Brombenzoldisulfosäure-2,5 bezeichnet werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 640—45. 15/10. [29/6.] 1920. Wageningen, Landwirtschaft. Hochsch.) RICHTER.

E. Wedekind und D. Schenk, *Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Arylsulfochloride*. Das abweichende Verh. von Carbonsäurechloriden und Sulfochloriden gegen Tertiärbasen (E. WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 198; C. 1911. I. 663) veranlaßte Vff., die Einw. von Organomagnesiumverb. auf Sulfosäurechloride zu prüfen. Die Rkk. verlaufen hier anders, wie bei den Carbonsäurechloriden, die tertiäre A., bezw. ungesättigte KW-stoffe liefern. Benzol- und p-Toluolsulfochlorid geben mit Äthyl-, bezw. Methylmagnesiumbromid gemischte Thioäther und Disulfoxyde, mit der Äthylverb. überwiegt das Sulfid, bei der Methylverb. das Sulfoxyd. Die Einw. von Arylmagnesiumhaloiden verläuft anders. Aus Phenylmagnesiumbromid und Benzolsulfochlorid entsteht Diphenylsulfoxyd, neben Diphenyl, dessen Menge das Gewohnte übersteigt; p-Toluolsulfochlorid gibt p-Tolylphenylsulfoxyd u. p-Tolylphenylsulfon. Nimmt man die Verb. $\text{R}\cdot\text{S}(\text{R}')_2(\text{O}\cdot\text{MgCl})_2$ als intermediäres Prod. an, so lassen sich die Rkk. so erklären: 1. B. von Thioäther, $\text{ArS}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 2. B. von Disulfoxyden, $2\text{Ar}\cdot\text{S}(\text{OH})_2(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{S}_2\text{O}_2\text{Ar} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{H}_6$. 3. B. von Diphenylsulfoxyd und Diphenyl:

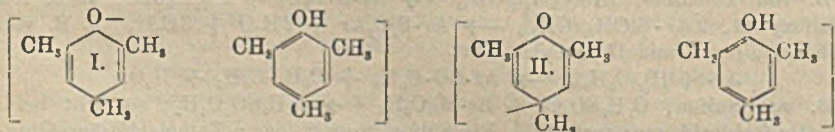


5. B. von Sulfon, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Br}\cdot\text{MgC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; sie tritt beim Benzolsulfochlorid ganz zurück. — Ein Sulfosäureester, der p-Toluolsulfosäureäthylester, gab mit Äthylmagnesiumbromid nur p-Toluolsulfosäureäthylester auf die Beständigkeit der Sulfosäureester gegen Wf. muß die Verseifung als

spezifische Wrkg. der Organomagnesiumverb. betrachtet werden. Nach Abschluß der Vers. von JOHN FERNS u. ARTH. LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 101. 297; C. 1905. I. 1145) studierte Rkk. von Sulfosäureestern mit Phenylmagnesiumbromid, wobei aus Äthansulfosäureäthylester Phenyläthylsulfon neben Äthylbenzol gewonnen wurde, zeigen, daß Unterschiede in dem Verh. sowohl von Estern der fetten und aromatischen Sulfosäuren, als auch von fetten u. aromatischen Organomagnesiumverb. bestehen. — *Äthylmagnesiumbromid* und *o-Toluolsulfchlorid*. Zu einer Äthylmagnesiumbromidlsg. in Ä. aus 148 g Äthylbromid wurden in kleinen Anteilen 65 g p-Toluolsulfchlorid in 250 cem absol. Ä. gegeben. Heftige Rk., so daß Eiskühlung nötig. Nach 12 Stdn. wurde die dicke M. mit Eis u. verd. H_2SO_4 zers. Im W. p-toluolsulfosaures Mg; Ätherrückstand unangenehm narkotisch riechendes Öl, mit Wasserdampf destilliert der Äthyläther des p-Tolylmercaptans, $C_7H_7S \cdot C_2H_5$, Kp_{34} 117—119° als Hauptprod., als nicht flüchtig bleibt Di-p-tolyl-disulfoxyd zurück. — *Methylmagnesiumjodid* und *Toluolsulfchlorid*. Rk. weniger heftig wie die vorige bei 142 g CH_3J auf 48 g p-Toluolsulfchlorid. Nach mehrstdg. Stehen dickfl. Mischung. Nach dem Zers. durch Jod gefärbte Ätherlsg. mit Natriumsulfatlsg. entfärbt. Im Ä. der Methyläther des p-Tolylmercaptans neben Di-p-tolyl-disulfoxyd als Hauptprod., durch Wasserdampf trennbar. *Phenylmagnesiumbromid* und *Benzolsulfchlorid*, sehr heftige Rk. bei 70 g Brombenzol und 25 g Chlorid. Nach 12-stdg. Stehen grauer Nd. und große weiße Oktaeder einer Mg-Verb. Nach dem Zers. gingen bei der Dampfdest. Brombenzol, Diphenyl und ein unangenehm riechendes, farbloses Öl in geringer Menge, Kp_{140} 240—280°, wahrscheinlich Diphenylsulfid, über, nicht flüchtig Diphenylsulfoxyd. *Phenylmagnesiumbromid* und *p-Toluolsulfchlorid*, heftige Rk. bei 85 g Brombenzol und 34,2 g Chlorid, auch hier B. einer grauen M. u. Oktaeder. Mit Dampf gingen Brombenzol und Diphenyl über; Rückstand war Gemisch von p-Tolylphenylsulfon und p-Tolylphenylsulfoxyd; im W. p-toluolsulfosaures Mg. Die Einw. von α -Naphthyl- und Campher-magnesiumbromid auf p-Toluolsulfchlorid verlief ruhig, führte aber nicht zu einheitlichen Verb. — Die Einw. von *Äthylmagnesiumbromid* auf *p-Toluolsulfosäureäthylester*, 16 g und 26 g Äthylbromid, verlief unmerklich. Nach mehreren Stdn. dickfl. M., Hauptprod. im W., *p-toluolsulfosaures Mg.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1604—12. 9/7. [26/4.] Hann. Münden, Chem. Inst. d. Forstl. Hochschule.)

BENARY.

C. W. Porter und F. H. Thurber, *Einwertiger Sauerstoff. Darstellung und Oxydation von Mesitol*. Im Anschluß an die Arbeiten von PUMMERER über die Darst. ungesättigter O-Verb. in der Naphthalinreihe (vgl. PUMMERER u. CHABULIEZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2975; C. 1914. II. 1444) versuchen die Vff., auch das Mesitol durch Oxydation in eine ungesättigte Verb. überzuführen. Da hier die reaktionsfähigen o- u. p-Stellungen besetzt sind, war zu hoffen, daß durch weitere kompliziertere Umsetzung keine höher molekularen Verb. entstanden. In der Tat wurde mit Hilfe von Ag_2O eine rote kristallinische Verb. $C_{15}H_{18}O_2$, vom F. 224—226° erhalten, denen die Vff. auf Grund der Mol.-Gew.-Bestat. und ihres Verh. gegenüber Reduktionsmitteln wie Hydrazin und $SnCl_2$, die Konst. eines Chinhydrons zuerteilen. (Vgl. Formel I. und II.) Es bleibt offen, welche der beiden Formeln vorzuziehen ist.

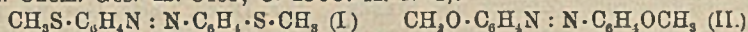


Experimentelles. *Mesitol*. Äquimolekulare Mengen 1,2,4-Xylidin u. reines CH_2O läßt man in einem Bombenrohr zunächst 2—3 Stdn. bei niederer Temp. stehen

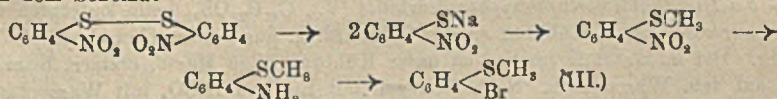
und erwärmt dann 3 Stdn. lang auf 260°. Die nach Zusatz von NaOH sich absetzende Ölschicht, *Mesidin*, wird abgehoben und nach Destillation unter vermindertem Druck in einem Überschuß von verd. HCl diazotiert. *Mesitol* scheidet sich beim Erwärmen als rotes Öl ab, das bei 10 mm destilliert und aus 20%ig. A. umkrystallisiert wird. Krystalle vom F. 69°. — *Oxydation von Mesitol*. 5 g *Mesitol* in 500 ccm Bzn. werden mit 25 g feuchtem Ag₂O bei 50° 4 Stdn. geschüttelt. Das gebildete Chinhydron wird dann vom Ag₂O durch Schlämmen getrennt. Rötliche Krystalle vom F. 224–226°, unl. in W., wl. in A., Chlf. und Ä. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzinlg. bestimmt und ergab den Durchschnittswert 235, gegenüber dem berechneten 271. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1194–98. Mai. [21/2.] Univ. Californien.)

OHLE.

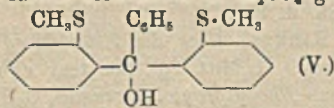
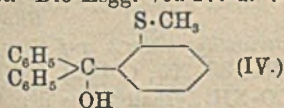
K. Brand und Otto Stallmann, *Über Thiophenole. IV. Über Thiophenoläther des Triphenylmethans und die auxochrome Wirkung der Alkylmercaptogruppen*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Salze der Azothiophenoläther I zeigen in Lsg. tief blaue Farbe, die der entsprechenden Azophenoläther II nur rote (vgl. K. BRAND und A. WIRSING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1757; C. 1912. II. 500; K. BRAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3463; C. 1909. II. 1551):



Um den auxochromen Einfluß der Alkylmercaptogruppen auf die halochromen Verbb. des Triphenylcarbinols kennen zu lernen, wurden die Thiophenoläther des Triphenylmethans hergestellt. Sie entstehen nach GRIGNARD aus den aus Dinitrodiphenylsulfiden zugänglichen Halogenthioetheren (K. BRAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3463; C. 1919. II. 1551). So wurde o-Bromphenylmethylsulfid (III.) nach dem Schema:



erhalten, seine Mg-Verb. gibt mit Benzophenon das Carbinol (IV.) mit Benzoesäureäthylester (Verb. V.). Über die entsprechenden p-, bzw. p,p'-Verb. wird später berichtet. Die Lsgg. von IV. u. V. in Eg. färben sich mit konz. H₂SO₄ gelbstichig



grün, dagegen gibt die isomere p-Verb. eine rotviolette, die p,p'-Verb. eine grünstichig blaue Lsg. Ein Vergleich mit den entsprechenden Methoxyverb. des Triphenylcarbinols zeigt auch hier die farbvertiefende Wrkg. der Methylmercaptogruppe; die auxochrome Wrkg. in o- ist größer wie in p-Stellung der Regel entsprechend (H. KAUFFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 781; C. 1912. I. 1462). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf o-Nitrophenylmethylsulfid entsteht das methylschwefelsaure o-Nitrophenyldimethylsulfonium, es ist im Gegensatz zum Sulfid farblos. Die Methylmercaptogruppe verliert also durch den Übergang des zwei- in vierwertigen S die auxochrome Wrkg. — *o-Nitrophenylmethylsulfid*, aus o,o-Dinitrodiphenyldisulfid nach K. BRAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3463; C. 1909. II. 1551). Auch hier wurde das ganze Disulfid mit NaOH u. Natriumsulfid in Lsg. gebracht, wl. in h. W., beim Erkalten feine gelbe Nadelchen, F. 64–65°. — *o-Nitrophenyldimethylsulfoniummethylsulfat*, C₆H₄(NO₂)S(CH₂)₂O·SO₂·O·CH₃, bei 1–2 tägigem Erwärmen des Sulfids mit Dimethylsulfat u. Verdampfen des Überschusses durch wiederholtes Abdampfen mit CH₃OH. Aus A. farblose Krystalle, F. 155–157° unter Zers.; ll. in k. W. färbt sich an der Luft gelb, vermutlichlich unter B. von Sulfid. — *o-Nitrophenyldimethylsulfoniumjodid*, C₆H₄(NO₂)NSJ,

$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, aus dem Sulfat in w. W. mit KJ gelbe, zers. Nadeln, F. $79-81^\circ$, in Lsg. farblos. — *o*-Aminophenylmethylsulfid, bei der Red. des *o*-Nitrophenylmethylsulfids mit Eisen und HCl, schon von ZINCKE und STEBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1242; C. 1915. II. 786) mit Zn u. HCl erhalten. Ausbeute 83–85%. — *o*-Bromphenylmethylsulfid, beim Zulaufen der Diazolsg. vorst. Verb. in eine auf $60-70^\circ$ erwärmte Aufschlammung von Cuprobromid in KBr-Lsg. und Dest. der schwarzen, stark verharzt aussehenden Masse nach Zusatz von konz. HCl mit Wasserdampf. Es destilliert fast farbloses Öl, zum Schluß gelbliche Krystalle identisch mit Thianthren in geringer Menge. Öl mit verd. NaOH geschüttelt und in Ä. aufgenommen. Rückstand dest., $K_p_{763} 256^\circ$; farbloses, stark lichtbrechendes, allmählich sich gelbfärbendes Öl von eigentümlichem *o*-bromanisolartigem Geruch, $D_{16} 1,5135$; $n_D^{20} = 1,6340$; $M_D = 47,96$. Ausbeute 55–65%. Die beim Ausschütteln der rohen Verb. mit NaOH erhaltene alkal. Lsg. gab beim Ansäuern ein Öl, wahrscheinlich *o*-Oxyphenylmethylsulfid. — *o*-Methylmercaptotriphenylcarbinol (IV.), $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{OS}$. Aus *o*-Bromphenylmethylsulfid und Mg in absol. Ä. bei 2-stdg. Kochen stellt man die Brom-Mg-Verb. her. Bei Verzögerung des Rk.-Beginns nach Zusatz von etwas Jod erreicht man sicheres Einsetzen durch Zufügen von 1–2 Tropfen *o*-Jodphenylmethylsulfid (ZINCKE und STEBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1242; C. 1915. II. 786). Zu der k. GRIGNARDSchen Lsg. fügt man allmählich Benzophenon in absol. Ä. Braunrotfärbung und Abscheidung einer zähen Masse erfolgt. Nach 1-stdg. Stehen auf dem Wasserbade bis zum Festwerden erhitzt, dann mit Eis und später mit verd. H_2SO_4 zers. Nach Dest. mit Wasserdampf schwieriger Rückstand in Ä. gelöst; beim Verdunsten Öl, erstarrt beim Anrühren mit A. Farblose Nadeln, F. $95,5-9^\circ$ aus A, ll. in Bzl, Ä, h. A. und Eg., wl. in k. A. und Eg. — *o,o*-Dimethylämercaptotriphenylcarbinol (V.), $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OS}_2$, beim Zutropfen von Benzoesäureester unter Kühlung zu der Grignardlsg. aus *o*-Bromphenylmethylsulfid und Mg. Bei mehrstündigem Stehen unter Kühlung ölige Masse, erstarrt beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach Zerlegen mit Eis und H_2SO_4 mit Wasserdampf dest. Rückstand aus A. oder Ä., farblose Blättchen, F. 136° ; mäßig l. in h. A., Ä., Eg., Lg., ll. in Bzl. In konz. H_2SO_4 gelbstichig grün l., die Farbe schlägt bald in Braunrot bis Rot um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1578–85. 9/7. [12/4.] Gießen, Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

I. J. Rinkes, Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Säureamide. (2. Mitteilung.) (1. Mitt. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 200; C. 1921. I. 812). Behandelt man Phenylpropionsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, erhalten aus dem Chlorid und NH_3 in Bzl, F. 105° , in CH_3OH mit NaOCl-Lsg. auf dem Wasserbade, so entsteht Benzylecyanid. Der Reaktionsverlauf ergibt sich aus folgendem. Durch Eintragen des Amids in NaOCl-Lsg. bei 0° und Zusatz der berechneten Menge 5% ig. Essigsäure entsteht Chlorophenylpropionamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCl}$. Rosetten aus Bzl., F. 107° (Zers.); ll. in k. Barytlsg.; bei gelindem Erwärmen schied sich unbeständiges phenylacetylenylcarbamidsaures Ba, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2)_2\text{Ba}$, in Krystallen aus, das beim Einleiten von Dampf unter B. von CO_2 und BaCO_3 Benzylecyanid liefert. — α -Oxyphenylacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$, wurde nach folgendem Verf. gewonnen. Styrylurethan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$, wird durch das $1\frac{1}{2}$ -fache der berechneten Menge KMnO_4 bei -10° in Aceton zu Dioxidihydrostyrylurethan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$, oxydiert. Krystalle aus $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, F. $139-140^\circ$. Beim Eintragen der methylalkoh. Lsg. in n. H_2SO_4 und Destillation mit Dampf geht der Aldehyd als farbloses Öl über. Semicarbazon. F. 222° (Zers.). Wl. in h. A. und h. W., l. in Eg. Oxim. Sternförmig vereinigte Blättchen aus Ä., F. 158° . Uol. in PAe., l. in h. Bzl. Der Aldehyd reduziert FEHLINGSche Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. und liefert mit Phenylhydrazin Benzoylcarbinolphenylosazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Rosetten aus A., F. 152° korr. Ll. in k.

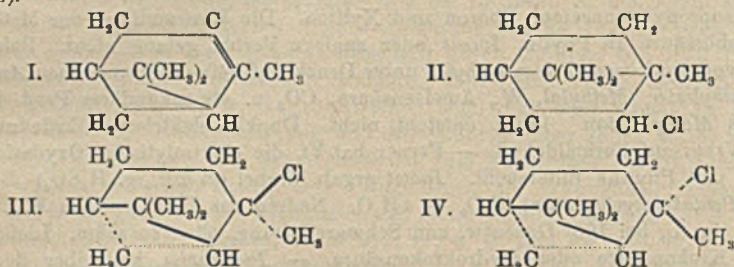
Bzl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 704—10. 15/11. [30/9.] 1920. Bolsward, Rijkszuivelschool.) RICHTER.

A. Contardi, *Einige Umwandlungen des Trioxymethylens*. Vf. hat seine früheren Unterss. über das *Phytin* und die B. des *Inosits* in der Pflanze (Gazz. chim. ital. 42. II. 270; C. 1912. II. 1555) fortgesetzt. Die schon beschriebene *Methylen-diphosphorsäure*, $H_2C[O : PO(OH)_2]_2$, läßt sich bequem aus Trioxymethylen u. reiner Phosphorsäure im Rohr bei 140—145 (10 Stdn.) darstellen. In dieser Säure und in ihren Salzen ist die antiseptische Eigenschaft des Formaldehyds verdeckt; so wirkt das K-Salz nicht auf Hefe ein. Ca- u. Ba-Salz sind zwl. in k., und noch weniger l. in h. W. — *Ba-Salz*. Blättchen mit $2H_2O$. Ca- u. Ba-Salz zerfallen bei 400° in Formaldehyd und das betreffende Pyrophosphat. Die Säure gibt mit HNO_3 nicht die SCHERERSche Rk.; bei der elektrolytischen Oxydation entsteht nur CO_2 und CO. Acetaldehyd und andere aliphatische Aldehyde verharzen mit Phosphorsäure. Aromatische Aldehyde reagierten meist nicht; Aceton liefert mit Phosphorsäure Isopropylidenaceton, Phoron und Xyliton. Die Umwandlung der Methylen-diphosphorsäure in Phytin, Inosit oder analoge Verb. gelang nicht. Beim Erhitzen von trockenem Trioxymethylen unter Druck auf 140—145° entstehen Ameisensäuremethylester, *Methylal*, W., Ameisensäure, CO_2 u. als sekundäres Prod. hauptsächlich *Methylenitan*. Inosit entsteht nicht. Dunkle elektrische Entladung ist ohne Wrkg. auf Formaldehyd. — Ferner hat Vf. die elektrolytische Oxydation des Inosits und Phytins untersucht. *Inosit* ergab hierbei (in 20%ig. H_2SO_4) *Leukonsäure* (*Pentaketocyclopentan*), $C_5O_5 + 4H_2O$. Nadeln aus HNO_3 , sl. in W., wl. in A., unl. in Ä, bei 160° Gasentw. und Schwarzfärbung, ohne zu schm. Liefert mit H_2SO_4 Krokonsäure oder Hydrokrokonsäure. — *Pentaoxim* hellgelber flockiger Nd., unl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in Alkali, explodiert bei 172°. Als Nebenprod. entsteht bei der elektrolytischen Oxydation des Inosits Oxalsäure, aber kein Formaldehyd. Ebenso wie Inosit verhält sich Inosithexaphosphorsäure. Bei der Oxydation des Inosits mit HNO_3 (D. 1,7) bei 100° entstehen die gleichen Prodd. wie bei der elektrolytischen Oxydation; auf diese Weise wird *Leukonsäure* am bequemsten dargestellt. *Inosit* erhält man am besten durch Erhitzen von Phytin mit 60%ig. H_2SO_4 im offenen Gefäß auf 160° (15 Stdn.). Auch Phytin liefert bei der Oxydation Leukonsäure. Letztere gibt fast unl. Salze mit Erdalkalien u. Schwermetallen und läßt sich daher schwer von der Phosphorsäure trennen; die Salze gehen beim Kochen zum Teil in solche der Krokonsäure und Hydroleukonsäure über. Inosit verhält sich also bei der Oxydation, und wahrscheinlich auch im Organismus anders als die Zucker u. die anderen mehrwertigen Alkohole. (Gazz. chim. ital. 51. I. 109—25. März 1921. [November 1920.] Mailand, Scuola Sup. di Agricoltura.) POSNER.

Ossian Aschan, *Über tertiäres Pinenhydrochlorid*. Ein Beitrag zur Chemie der Pinakolinumlagerung. Die Addition von trockenem HCl an *Pinen* (I.) fährt bei niedriger Temp. nicht, wie bisher allgemein angenommen (vgl. BERTHELOT, Ann. de Chimie [3] 40. 16), zur B. von gewöhnlichem, festem Pinenhydrochlorid = *Bornylchlorid* (II.), sondern zu einer isomeren flüssigen Verb. $C_{10}H_{17}Cl$, dem tertiären *Pinenhydrochlorid* (III.). Diese Verb. enthält im Gegensatz zum Bornylchlorid das bicyclische Tetroceansystem des Pinens u. spaltet bei Behandlung mit Anilin zum Teil wieder HCl ab unter Regenerierung eines Pinens, das in gleichem Sinn dreht wie das Ausgangsmaterial; die Abspaltung von HCl erfolgt unter starker Wärmen- entw. Das tertiäre Pinenhydrochlorid ist nur bei tiefer Temp. — unter —10° — einigermassen beständig; nimmt man es aus der Kältemischung, so erfolgt bald spontane Erwärmung auf 60—80° und höher unter Umlagerung in festes Bornylchlorid (II.). Es ist anzunehmen, daß bei der B. von Bornylchlorid aus *Pinen* und

HCl vor dem Übergang des Tetrocean- in das Pentoceansystem (= Pinakolinumlagerung) immer erst das unbeständige Zwischenprod. III. entsteht.

Nopinene addiert bei niedriger Temp. HCl unter B. des gleichen tertiären Pinenhydrochlorids III., das mit Anilin gewöhnliches Pinene liefert. Die Überführung von Nopinene in gewöhnliches Pinene über Verb. III. erfolgt erheblich einfacher und glatter als die von WALLACH (LIEBIGS Ann. 368. 2; C. 1909. II. 1240) über Nopinsäure \rightarrow Nopinone \rightarrow Nopinolessigsäure ausgearbeitete Reaktionsfolge. Durch besondere Verss. wurde gezeigt, daß bei der Spaltung des tert. Hydrochlorids III. durch Anilin neben gewöhnlichem Pinene (s. u.) kein Nopinene in nachweisbaren Mengen entsteht. — Das von WALLACH durch Einw. von PCl_5 auf Methylpinenol erhaltene Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ ist sehr wahrscheinlich ein Stereoisomeres des eigentlichen tertiären Pinenhydrochlorids III. und dürfte die der Formel IV. entsprechende Konst. besitzen (in III. und IV. sind die stark gezeichneten Bindungen als vor, die punktierten als hinter der Papierebene gelegen zu denken).



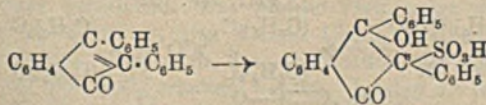
Die Umlagerungsgeschwindigkeit des tertiären Pinenhydrochlorids III. übersteigt schon bei ca. 0° seine Bildungsgeschwindigkeit aus Pinene und HCl. Es konnte auch bei tiefer Temp. nicht völlig frei von Bornylchlorid erhalten werden. Sein Geruch ist eigentümlich erstickend, und es greift die Schleimbhäute stark an. — Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet: 1. ein d-Pinen vom Kp. $155\text{--}158^\circ$, $[\alpha]_D = +29,5^\circ$; 2. l-Pinen aus spanischem Terpentinöl, $[\alpha]_D = +37,7^\circ$; 3. d-Pinen aus griechischem Terpentinöl, $[\alpha]_D = +47,7^\circ$; 4. aus amerikanischem Terpentinöl herausfraktioniertes Nopinene, Kp. $163\text{--}165^\circ$, $[\alpha]_D = -18,7^\circ$. Die Sättigung der mit Na-Draht völlig getrockneten Prodd. mit HCl (getrocknet mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5) erfolgte bei ca. -15° unter Zusatz von 4–10% Ä. als Additions-katalysator (vgl. ASCHAN, Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinstit. 5. Nr. 8; C. 1919. I. 935). Die aufgenommene Menge HCl war bei Pinene etwas geringer, bei Nopinene etwas größer als die für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ berechnete. — Zur Wiederabspaltung der HCl trägt man das noch kalte (Temp. unter -10°) Additionsprod. in ungefähr das gleiche Gewicht Anilin ein und läßt bei gewöhnlicher Temp. stehen; die Umsetzung beginnt nach kurzer Zeit, wobei die Temp. bis über 80° steigt. Wenn sich das Gemisch wieder abzukühlen beginnt, erwärmt man noch ca. 4 Stdn. auf dem Wasserbade, setzt zur Bindung des überschüssigen Anilins Eg. zu und destilliert mit Wasserdampf. Hauptbestandteil des Wasserdampfdestillats ist auch bei vorsichtigem Arbeiten Bornylchlorid (gleichsinnig drehend wie das Ausgangsmaterial); das bei der Spaltung entstandene KW-stoff-Gemisch besteht im wesentlichen aus gewöhnlichem Pinene und enthält etwas Dipente, bezw. Limonen, dagegen Terpinene, Phellandrene oder Nopinene nicht in nachweisbaren Mengen; die Fraktion 162 bis 167° scheint ein noch unbekanntes bicyclisches Terpen zu enthalten. Ausbeuten an regeneriertem Pinene (Kp. $155\text{--}159^\circ$) aus den Ausgangsmaterialien 1–4 (s. o.): 1. 24,2%, $[\alpha]_D = +29,5^\circ$; 2. 16,5%, $[\alpha]_D = -45^\circ$; 3. 22,7%, $[\alpha]_D = +49,5^\circ$; 4. 14,9%, $[\alpha]_D = -44,5^\circ$. An Prodd. vom Kp. über 200° (Bornylchlorid) wurden

erhalten bei 1: 48,2%; bei 2: 55,3%; bei 3: 49,3, bzw. 67,0%; bei 4: 55,7%. (Ofversicht Finska Vetenskaps Akad. Förhandl. 57. Abt. A. Nr. 1. 35 Seiten. 11/12. [21/9.] 1914. Sep. vom Vf. Auf Wunsch des Vfs. nachträglich referiert.) HÖHN.

L. Ruzicka und Jules Meyer, *Über Sesquiterpenverbindungen. I. Überführung des Cadinens in einen Naphthalinkohlenwasserstoff*. Vf. fanden, daß Cadinen beim Erhitzen mit Schwefel nach der Gleichung: $C_{15}H_{24} + 3S \rightarrow C_{15}H_{18} + 3H_2S$ zu einem KW-stoff $C_{15}H_{18}$ mit Eigenschaften eines Naphthalinderiv. dehydriert wird. — KW-stoff, $C_{15}H_{18}$, beim Erhitzen von 70 g Cadinen mit 33 g Schwefel 6 Stdn. allmählich von 200—265°, anfangs heftige H_2S -Entw. Bräunlicher fl. Rückstand im Vakuum dest. und über das Pikrat gereinigt, dann über Na dest. Farbloses Öl von etwa gleicher Konsistenz wie Cadinen: Kp_{13} 157—158°, Kp_{730} 291—292°; D_4^{19} 0,9792, n_D^{19} 1,5851; Mol. Refr. 67,78, Ber. $C_{15}H_{18}$ 64,73 (vgl. v. AUWERS und FRÜHLING, LIEBIGS Annalen 422. 201; C. 1921. I. 768). Danach EM_D 3,05 und $E_{\Sigma D}$ 1,54, verhält sich gegen Br in CS_2 und $KMnO_4$ gesättigt; wird auch aus der cadinenhaltigen Rohfraktion des afrikanischen Copaivabalsamöls erhalten, wie auch aus den fl. Anteilen der Chlorhydrate des Rohöls nach Abtrennen vom festen Cadinendichlorhydrat, woraus folgt, daß auch andere in dem Copaivabalsamöl enthaltene Sesquiterpene, sofern Naphthalinderiv. das gleiche Skelett wie Cadinen aufweisen. — Pikrat, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 115°. — Styphnat, $C_{21}H_{21}O_8N_3$, gelbe Nadeln, F. 138° aus A. — Dihydroverb., $C_{15}H_{20}$, bei der Red. mit Na in A. Farbloses Öl, Kp_{13} 151—153°; entfärbt k. $KMnO_4$ -Lsg., gibt in A. kein Pikrat. (Helv. chim. Acta 4. 505—10. 1/7. [6/5.] Zürich, Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BENARY.

C. F. van Duin, *Über die Empfindlichkeit des Hexanitrodiphenyls gegen mechanische Einflüsse verglichen mit der von Hexanitroverbindungen analoger Konstitution*. Hexanitrodiphenyl wurde nach ULLMANN und BIELECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2179; C. 1901. II. 479) aus Pikrylchlorid und Naturkupfer in Nitrobenzol dargestellt. F. 242° korr. ohne Zers. Es ist gegen Schlag empfindlicher als Trinitrobenzol, jedoch erheblich weniger empfindlich als Trinitrophenylmethylnitramin. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 685—88. 15/11. [9/10.] 1920. Utrecht.) RICHTER.

Remo de Fazi, *Eine Farbreaktion der Indone*. Vf. hat beobachtet (vgl. Gazz. chim. ital. 49. II. 253; C. 1920. III. 244 und frühere Arbeiten), daß verschiedene β -Phenylindone mit konz. H_2SO_4 eine schön smaragdgrüne Färbung geben. Auch α -Methylindone und α,β -Diphenylindone, sowie Inden geben diese Farbkr., während dieselbe bei den Hydrindonen ausbleibt. Das Zustandekommen der Rk. wird also offenbar durch die C=C-Doppelbindung im Ring bedingt. Vf. nimmt an, daß sich,

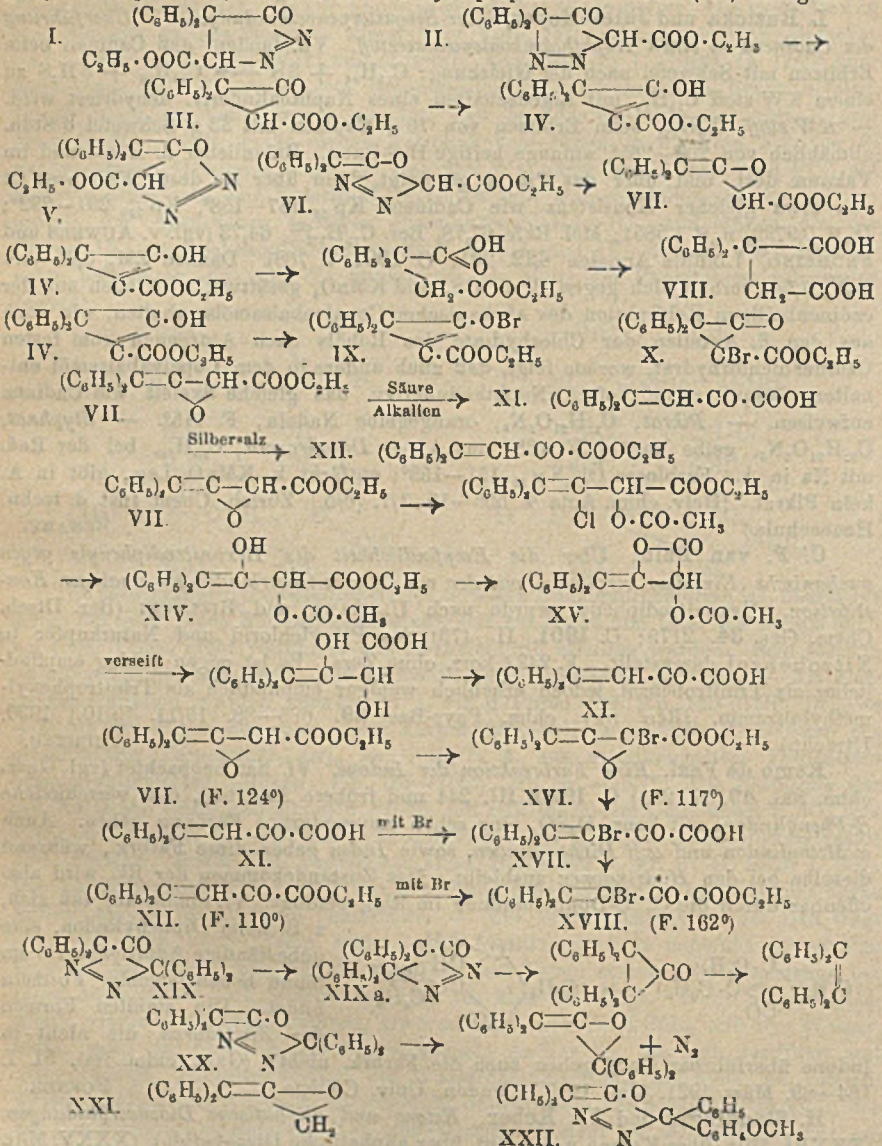


z. B. beim Diphenylindone, eine unbeständige Additionsverb. im Sinne nebenstehender Formeln bildet. Die stabilen Formen der Zimtsäuren, die nicht in

Indone überführbar sind, geben auch die Farbkr. nicht. (Gazz. chim. ital. 51. I. 164—69. März 1921. [Juli 1920.] London, Univ. College.) POSNER.

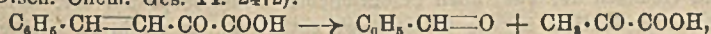
H. Staudinger und Th. Beber, *Ketene und aliphatische Diazoverbindungen*. (XXXVI. Mitt. über Ketene u. 19. Mitt. über aliphatische Diazoverbb.) (XXXV. Mitt. STAUDINGER, KLEVER etc., Helv. chim. Acta 3. 862; C. 1921. III. 312; 18. Mitt. STAUDINGER und SIEGWART, Helv. chim. Acta 3. 840; C. 1921. III. 225.) Bei der schon in der Kälte sehr energischen Rk. zwischen Diphenylketen u. Diazoessigester, die unter quantitativer Abspaltung von N_2 verläuft, entsteht nicht der erwartete Diphenylcyclopropanoncarbonsäureester (III), sondern die Rk. verläuft viel komplizierter. Einmal kann sich die Diazoverb. an die C-Doppelbindung des Ketens an-

lagern; das primäre Pyrazolonderiv., dem entweder Formel I. oder II. zukommt, ist auch in der Kälte nicht beständig und geht unter N_2 -Abspaltung in den Cyclopropanonkörper (III.), der sich zu dem Cyclopropenolcarbonester (IV.) umlagert.

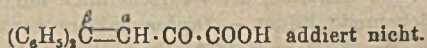
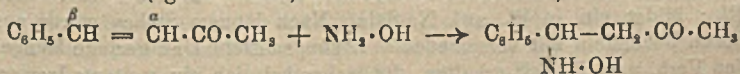


Weiter kann sich aber auch der Diazoessigester an die CO-Gruppe des Diphenylketens anlagern (vgl. STAUDINGER u. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 72; C. 1920. I. 250.) Das unbeständige Additionsprod. (V. oder VI.) liefert durch den Zerfall ein Äthylenoxydderivat (VII.). Außer diesen 2 Hauptreaktionsprodd. entsteht noch eine Reihe von Nebenprodd., deren Konst. noch nicht aufgeklärt ist. Die Hauptreaktionsprodd. wurden in einer Ausbeute von 50–60% erhalten; $\frac{1}{3}$ der

Menge besteht aus dem Prod. IV., $\frac{2}{3}$ aus dem Prod. VII. Es scheint also, daß der Diazoessigester leichter mit der CO-Gruppe, als mit der C-Doppelbindung reagiert. Der *Diphenylcyclopropenolcarbonester* (IV.), der durch Umlagerung aus dem Cyclopropanonderivat entsteht, ist als Enolverbinding durch tiefblaue FeCl_2 -Rk. charakterisiert; er ist eine ziemlich starke Säure und läßt sich mit Laugen titrieren. Auch hier wird die Tatsache bestätigt, daß der acidifizierende Einfluß des Ringschlusses bei zunehmender Spannung des Ringes vergrößert wird. Trotz der großen Spannung im ungesättigten Dreiring ist dieser neue Cyclopropenolcarbonester außerordentlich beständig. Sowohl mit verd. Alkalien als mit Säuren erleidet er keine Veränderung. Mit starken Säuren u. Alkalien zers. er sich in der Wärme meistens in harzige Prodd.; die gesuchte *as.-Diphenylbernsteinsäure* (VIII.) konnte nicht erhalten werden. Die ungesättigte Enolverb. läßt sich nach der PAALSchen Methode reduzieren; das Reduktionsprod. wurde bisher nicht untersucht. Br wird addiert unter B. eines Monobromsubstitutionsprod. (IX), $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$, farblose Nadeln aus A. vom F. 110° . Als Unterbromigsäureester ist dieser Körper sehr unbeständig, und schon bei längerem Stehen zers. er sich unter teilweiser Rückbildung des Enolkörpers; mit KJ reagiert er unter J-Ausscheidung. Man sieht hier die geringe Tendenz für die B. eines Keto-trimethylenderiv. (X.), das man bei der Einw. von Br auch hätte erwarten können. Die Enolverb. reagiert weiter mit Phenylhydrazin u. dessen Derivv.; doch konnten bisher die erwarteten bicyclischen Pyrazolonderivv. in größeren Mengen nicht rein erhalten werden, da die Reaktionsprodd. in der Regel stark verschmiert sind. Das 2. Hauptreaktionsprod., der *Benzhydrylidenäthylenoxydcarbonester* (VII.), läßt sich mit Säuren oder Alkalien zur Benzhydrylidenbrenztraubensäure (XI.) verseifen. Es ist also eine Umlagerung des Äthylenoxydringes zur CO-Gruppe bei der Verseifung erfolgt: Dieses Brenztraubensäurederiv. läßt sich, wie die Brenztraubensäure selbst recht schwer verestern. Leichter wird der Ester aus dem Silbersalz der Säure mit Halogenalkyl erhalten; er ist dem Äthylenoxyderiv. isomer u. kann aus diesem mit Essigsäureanhydrid durch direkte Umlagerung erhalten werden. Diese *Benzhydrylidenbrenztraubensäure* wird genau in derselben Weise, nur schwerer, durch Alkalien gespalten wie die von CLAISEN beschriebene *Benzylidenbrenztraubensäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2472):



Das Benzophenon läßt sich dabei leicht nachweisen, und dadurch war der Beweis für das Vorliegen eines Äthylenderiv. erbracht, obwohl der ungesättigte Ester oder die freie Säure gegen KMnO_4 in der Kälte völlig beständig sind und auch Br kaum aufnehmen. Das gleiche Verh. zeigt die β, β -Diphenylacrylsäure (vgl. RUPÉ und BUSOLT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4539; C. 1908. I. 131.). Das Benzophenon kann auch durch Oxydation der Säure oder des Esters in Eg.-Lsg. mit CrO_3 oder H_2O_2 erhalten werden. Infolge der Nachbarschaft der Doppelbindung zeigt die Carbonylgruppe der Brenztraubensäurederivate XI. und XII. nicht mehr das normale Verh., ist also durch Ketonreagenzien nicht nachzuweisen. Auch NH_4OH lagert sich an die Doppelbindung nicht an, weil beide H-Atome des β -C-Atoms besetzt sind (vgl. HARRIES, LIEBIGS Ann. 330. 191; C. 1904. I. 943):



Die Säure sowohl als der Ester reagieren mit Semicarbazid bei sehr langem Kochen; doch sind die Reaktionsprodd. noch nicht rein dargestellt. Verss. durch

Einw. von HCl oder Essigsäureanhydrid das Äthylenoxydderiv. durch Aufspaltung des Dreirings in Deriv. des entsprechenden Glykols überzuführen, waren erfolglos. Mit Acetylchlorid bildet sich das Reaktionsprod. XV. ein β -Lacton der β -Benzhydryliden- β -oxy- α -acetoxypropionsäure, $C_{15}H_{14}O_4$, farblose Nadeln aus Ä. und etwas PAe. vom F. 111°. Beim Verseifen liefert es neben Essigsäure Benzhydrylidenbrenztraubensäure. Mit Br erhält man aus dem Äthylenoxydderiv. ein Substitutionsprod. vom F. 117° (XVI.), das den Äthylenoxydring enthält. Der Körper wird sehr leicht in Benzhydrylidenbrombrenztraubensäure verseift, die auch durch Einw. von Br auf die Benzhydrylidenbrenztraubensäure zu erhalten ist. Das Silbersalz gibt mit C_2H_5J den zugehörigen Ester (XVIII.) vom F. 162°, der auch aus dem Benzhydrylidenbrenztraubensäureester mit Br darzustellen und mit dem bromsubstituierten Äthylenoxydderiv. isomer ist.

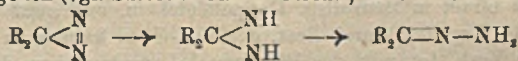
Diphenyl- u. Diphenyldiazomethan setzen sich mit Diphenylketen sehr leicht um (vgl. STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1939; C. 1916. II. 884; STAUDINGER, GAULE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1959; C. 1916. II. 889). Das primäre Anlagerungsprod. ist sehr beständig, erst beim Erhitzen auf über 150° in sd. Nitrobenzol wird der N₂ fast quantitativ abgespalten. Ein kristallisiertes Prod. wurde nicht erhalten, auch wurde CO-Abspaltung unter B. von Tetraphenyläthylen nicht beobachtet. Die frühere Formulierung (XIX. eventuell XIX_a) wurde daher verworfen, und das Reaktionsprod. erhielt die Formel XX. — Diphenylketen und Diazomethan reagieren unter B. eines stickstofffreien Reaktionsprod. XXI. — Benzoylphenyldiazomethan und Diphenylketen reagieren zum Unterschied von den anderen Diazoverbb. sehr trüg miteinander unter B. eines neutralen Reaktionsprod., $C_{14}H_{10}O_2N_2$, bestehend aus 2 Mol. Diphenylketen und 1 Mol. Diazokörper, das noch nicht genauer untersucht wurde. Krystalle vom F. 174° aus Ä. und Essigester, unl. in Ä. Außer dem Diphenylketen wurde auch das einfache Keten mit verschiedenen Diazokörpern zur Rk. gebracht; dabei tritt hauptsächlich mit Diazomethan sehr leicht eine Umsetzung ein.

Experimentelles. Diphenylketen in absol. Ä. wurde mit einer Lsg. von Diazoessigester in absol. Ä. bei 15—20° in CO₂-Atmosphäre versetzt. Heftige Rk. unter N₂-Abspaltung. Die nach 12—20-stdg. Stehen sich ausscheidenden Krystalle stellen ein Gemisch der zwei oben beschriebenen Reaktionsprodd. dar. Die Enolverb. ist hauptsächlich in der Mutterlauge enthalten, da sie in Ä. leichter l. ist als das neutrale Prod. Die Trennung der beiden Körper erfolgt dadurch, daß man das Krystallgemisch mit verd. Sodalsg. auf dem Wasserbade erwärmt und dadurch die Enolverb. in das in Sodalsg. unl. Na-Salz überführt. Das Gemisch von neutralem Körper und Na-Salz wird abfiltriert und dann mit w. W. öfter behandelt. Das Na Salz geht dabei allmählich in Lsg. Durch Ansäuern der wss. Lsg. wird der Diphenylcyclopropenolcarbonester in fast reinem Zustand gewonnen. Der unl. neutrale Teil stellt nach dem Umkrystallisieren fast reinen Benzhydrylidenäthylenoxydcarbonester dar. Ausbeute ca. 50%; sie wird auf 70% erhöht, wenn man statt des reinen Ä. ein Gemisch von Ä. und PAe. anwendet. Als Nebenprod. bei der Rk. bleiben 30—50% des Ausgangsprod. beim Abdampfen der äth. Lsg. als zähes, gelbes Harz zurück, aus dem nach Behandeln mit Sodalsg. und Ausziehen der gebildeten Na-Salze eine neue Säure vom F. 217° (aus Ä.) isoliert wurde. Tiefblaue FeCl₃-Rk.; bildet ein in W. swl. Na Salz. Nach langem Stehen wurde aus dem Harz durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln eine geringe Menge einer neutralen Verb. vom F. 158° erhalten, die wahrscheinlich ein weiteres Isomeres der oben genannten Reaktionsprodd. bildet. — Diphenylcyclopropenolcarbonester, $C_{16}H_{16}O_2$ (IV.), farblose Nadeln aus Ä. vom F. 140°, ll. in Bzl., Ä. und Essigester. Mit 50%ig. H₂SO₄ färbt sich der Körper beim Erwärmen kornblumenblau, mit konz. H₂SO₄ bei schwachem Erhitzen erst pflirsichrot, dann grün und schließlich durch

Zers. braunschwarz. Mit FeCl_3 in CH_3OH -Lsg. tritt eine tiefblaue Färbung auf. Das Na-Salz der Enolverb. gibt mit Dimethylsulfat keinen Äther. SOCl_2 und CH_2COCl geben keine charakteristischen Reaktionsprodd. Mit Semicarbazidchlorhydrat, Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin tritt leicht Umsetzung ein, doch konnten die Reaktionsprodd. nicht näher untersucht werden. Beim Kochen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ in alkoh. Lsg. wurde eine Säure vom F. 125° erhalten. Durch Red. nach PAAL entstanden harzige Prodd.; in einem Fall wurde ein Körper vom F. 108° erhalten. — *Benzhydrylidenäthylenoxydcarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (VII.), farblose Krystalle vom F. 124° aus einem Gemisch von Ä. und PAe., ll. in Ä., A. u. Bzl., swl. in PAe. Beim höheren Erhitzen zers. sich der Körper völlig; färbt sich mit konz. H_2SO_4 mit steigender Temperatur gelb, rot, violett, braun, mit 50% ig. H_2SO_4 hellblau. Wird mit CrO_3 oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eg. zum Benzophenon oxydiert. Von KMnO_4 wird der Ester erst in der Hitze oxydiert. Beim Erhitzen mit konz. KOH wird der Ester verseift, das Kaliumsalz der Säure wird bei längerem Erhitzen mit KOH in Benzophenon gespalten. — *Benzhydrylidenbrenztraubensäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$, wird beim Kochen mit HCl oder KOH aus dem Äthylenoxydderiv. erhalten. Krystallnadelchen vom F. 207° aus verd. A. Ein Säurechlorid konnte nicht erhalten werden. Verss., die Säure durch konz. H_2SO_4 unter CO-Abspaltung in die bekannte Diphenylacrylsäure überzuführen, waren erfolglos. Mit konz. H_2SO_4 erwärmt, treten ähnliche Farbrkk. auf wie beim Äthylenoxydderivat. — *Benzhydrylidenbrenztraubensäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (XII.). Aus Benzhydrylidenbrenztraubensäure und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in äth. Lsg. Krystalle vom F. 110° aus verd. A. oder einem Gemisch von Ä. und PAe. — β -*Benzhydryliden- α -bromäthylenoxydcarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Br}$, (XVI.), durch allmähliches Versetzen einer Lsg. des Äthylenoxydderiv. in Ä. mit einer Lsg. von Br in CS_2 . Ausscheidung von farblosen Krystallen vom F. 117° (aus Ä.). In der Mutterlauge befindet sich die β -*Benzhydryliden- α -brombrenztraubensäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Br}$ (XVII.), die durch Verseifen des eben beschriebenen Esters mit konz. HCl erhalten werden kann. Farblose Krystalle aus verd. A. vom F. 224° . Wird mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eg. in Benzophenon übergeführt. — *Benzhydrylidenbrombrenztraubensäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Br}$ (XVIII.), farblose Krystalle aus Ä. vom F. 162° . — Diphenylketen und Diazoessigsäuremethylester reagieren unter B. eines Gemisches von Cyclopropenolverb. und Äthylenoxydderiv. Der Gebrauch des schwerer zugänglichen Methylesters bietet keinen Vorteil vor dem des Äthylesters. Es wurde nur isoliert der *Benzhydrylidenäthylenoxydcarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_8$, Krystalle vom F. 145° aus CH_3OH . — Reaktionsprod. von Diphenyldiazomethan u. Diphenylketen, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (XX.), gelbe Krystalle vom F. 136° . Beim raschen Erhitzen zerfällt es in Diphenylketen. Gegen Säuren u. Alkalien ist es sehr beständig; keine Rk. mit Phenylhydrazin. — p-Methoxydiphenyldiazomethan und Diphenylketen reagieren unter B. eines Körpers $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, dem wahrscheinlich die Formel XXII. zukommt. Tiefgelbe Krystalle vom F. 115 – 116° aus Ä. (Helv. chim. Acta 4. 3–23. 15/3. [16/10.] Zürich. Techn. Hochschule.)

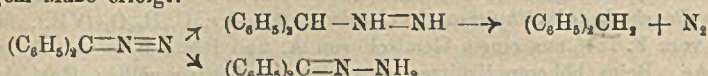
WEGE.

H. Standinger, Alice Gaule und J. Siegwart, *Über aliphatische Diazoverbindungen. 20. Mitteilung. Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium.* (19. Mitt. Helv. chim. Acta 4. 3; vorst. Ref.). In der Annahme, daß sich aus den Diazoverbb., die anfangs von den Vf. die CURTIUSSCHE Formulierung erhielten, durch Red. zuerst sehr unbeständige Hydraziverbb. bilden, die dann in die Hydrazone übergehen (vgl. STAUDINGER u. GAULE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1961;

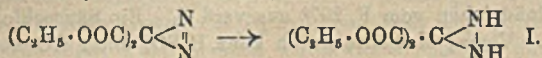


C. 1918. II. 889), untersuchten Vf. von neuem die Red. der aliphatischen Diazoverbb., und zwar mit H_2 in Ggw. von kolloidalem Pd, also in neutraler Lsg. Die Re-

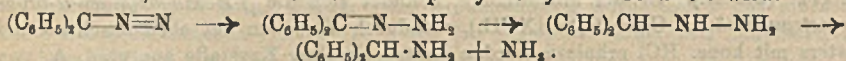
sultate ihrer Verss. lassen sich mit der ANGELI-THIELESchen Formulierung in Einklang bringen. Aus *Diphenyldiazomethan* wird auffallenderweise als Hauptprod. *Diphenylmethan* gebildet; in geringer Menge entsteht nebenher *Benzophenonhydrazon*. Vff. erklären die B. des KW-stoffs damit, daß als primäres Reduktionsprod. durch Anlagerung in 1,3 Stellung in der Hauptmenge ein Diimidderiv. entsteht, daß unter N_2 -Abspaltung den KW-stoff liefert, während Rk. am endständigen N nur in geringem Maße erfolgt:



Diphenylendiazomethan wird fast quantitativ zu *Fluoren* reduziert; *Diazoessigester* geht bei der Red. zu 60–70% in *Essigester* über. Dagegen wird aus dem *Diazomalonester* kein *Malonester* erhalten, sondern das schon bekannte *Ozomalonesterhydrazon*. Bei Annahme der CURTIUSSchen Formulierung für die Diazokörper sollte der *Hydrazimalonester* (I.) entstehen, Vff. beweisen aber (vgl. nachfolg. Ref.), daß dem Körper die Hydrazonformel (II.) zukommt:



Ein anderer Reduktionsverlauf als der beschriebene wurde bei den meisten Diazokörpern bei der Anwendung von Al-Amalgam in äth. Lsg. — also auch bei vollständig neutraler Lsg. — beobachtet. Hier wird das *Diphenyldiazomethan* unter Entw. von NH_3 glatt zu dem *Diphenylmethylamin* reduziert, als Zwischenprod. muß man hier *Benzophenonhydrazon* annehmen, das allerdings nicht gefaßt werden konnte, da es sehr leicht zum *Diphenylmethylamin* reduziert wird:



Aus dem *Diphenylendiazomethan* entsteht dagegen unter NH_3 -Entw. *Fluoren*. Da *Fluorenhydrazon* ebenfalls durch Al zu *Fluoren* reduziert wird, so muß das *Diphenylmethylamin* sehr unbeständig sein. Aus *Diazoessigester* endlich bildet sich unter NH_3 -Entw. wohl eine Al-Verb. des Glykokollesters, dagegen kein *Essigester*. (Helv. chim. Acta 4. 212–17. 15/3. [30/1.] Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.)

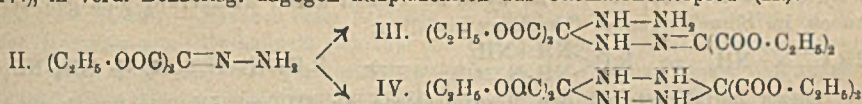
WEGE.

H. Staudinger und L. Hammet, *Über aliphatische Diazoverbindungen*. 21. Mitteilung. *Über die Konstitution der Hydrazone, insbesondere des Mesozalonesterhydrazons*. (20. Mitt. STAUDINGER, GAULE, SIEGWART, Helv. chim. Acta 4. 212; vorst. Ref.) Bei der Red. des Diazomalonesters nach der PAALSchen Methode entsteht ein Hydrazinderiv., das von den Vff. anfangs als *Hydrazimalonester* (I.) und nicht als *Mesozalonesterhydrazon*, resp. *Ozomalonesterhydrazon* (II.) angesehen wurde, da es im Gegensatz zu den echten Hydrazonen, wie z. B. Benzalhydrazon, Acetophenonhydrazon mit Benzaldehyd, Phenylisocyanat, Diphenylketen nur langsam oder garnicht zu reagieren schien. Durch folgende Tatsachen wird aber bewiesen, daß auch hier ein echtes Hydrazon vorliegt:

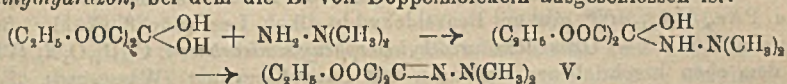


Das Hydrazon bildet in Benzollsg. Doppelmolekeln, und zwar um so mehr, je höher die Konz. der Lsg. ist; durch Best. des Mol.-Gew. kann man die Assoziation verfolgen. Dieses Verh. ist mit der Ringformel I. unvereinbar, dagegen kann es mit der Formel II. leicht erklärt werden, da viele *Ozomalonesterderivv.* eine sehr unbeständige Doppelbindung haben und leicht in *Mesozalonesterderivv.* übergehen.

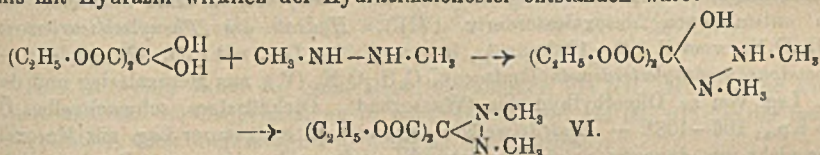
In dem festen Hydrazon liegt also wohl ein Mesoxalesterderiv. vor (III. oder IV.), in verd. Benzollsg. dagegen hauptsächlich das Oxomalonesterprod. (II):



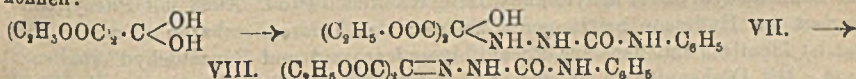
Weiter ist das Verh. des a. und s. Dimethylhydrazins gegen Mesoxalester für die Hydrazonformel beweisend. Das a-Dimethylhydrazin setzt sich in der gleichen Art, wie das Hydrazin mit Mesoxalester um, und es bildet sich *Oxomalonesterdimethylhydrazon*, bei dem die B. von Doppelmolekeln ausgeschlossen ist:



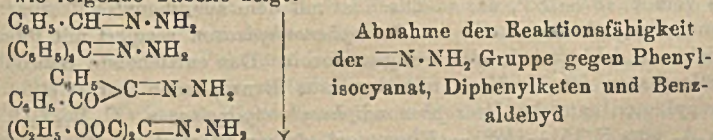
Das s. Dimethylhydrazin hätte Dimethylhydrazinalonester (VI) liefern sollen, falls mit Hydrazin wirklich der Hydrazinalonester entstanden wäre:



Mit Mesoxalester setzt sich das s. Dimethylhydrazin sehr schwer um; mit Oxomalonester reagiert es lebhaft, doch entsteht nicht das erwartete Prod., sondern die Rk. verläuft komplizierter. Außer Hydrazin und a. Dimethylhydrazin geben auch die aromatischen Hydrazinderivv. mit Oxomalonester, resp. Mesoxalester normale Hydrazone, also beständige Oxomalonesterderivv.; in derselben Weise reagiert auch $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ unter B. von Isonitrosomalonester. Dagegen erhält man mit Phenylsemicarbazid, ebenso mit Benzoylhydrazin, beständige Hydrate, also Mesoxalesterderivv. (VII.), die mit P_2O_5 im Oxomalonesterderivv. (VIII) übergeführt werden können:

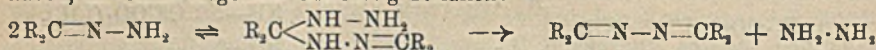


Weiter wurde bei einer größeren Anzahl von Hydrazonen von anderen Carbonylverb. das Verh. gegen Phenylisocyanat und Diphenylketen untersucht mit dem Ergebnis, daß dasselbe je nach der Natur der Aldehyde und Ketone sich stark ändert, wie folgende Tabelle zeigt:



Die aus Phenylisocyanat und Hydrazon erhaltenen Phenylsemicarbazone wurden mit den aus Phenylsemicarbazid direkt hergestellten Prodd. verglichen; die Verb. sind identisch, und somit ist die frühere Annahme, daß in manchen Fällen Hydrazinverb. vorliegen sollen, hinfällig (ARMSTRONG und ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London 87. 1272; C. 1905. II. 1339). Schließlich wurde gefunden, daß die Hydrazone von gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen keine oder nur geringe Neigung zur B. von Doppelmolekeln zeigen. Entsprechend haben ja auch die zugrundeliegenden Carbonylverb. keine Tendenz zur Hydratbildung. Die große Neigung einiger Hydrazone (hauptsächlich des Benzalhydrazons, des Acetophenonhydrazons, dann hauptsächlich der Hydrazone von isocyclischen Ketonen), beim

Stehen unter Hydrazinabspaltung in Azine überzugehen, kann dadurch erklärt werden, daß die Doppelmolekeln, wenn sie einmal durch Anlagerung sich gebildet haben, im Sinne folgender Gleichung zerfallen:



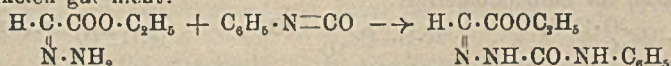
Dieser Zerfall ist bei den Mesoxalesterderiv. III. und IV. nicht beobachtet worden. Allen bisher bekannten Hydrazinderivv. von Carbonylverb. kommt die Hydrazonformel zu.

Experimentelles: *Oxomalonsäureäthylesterhydrazon*, $C_7H_{13}O_4N_2$, aus Hydrazin und Mesoxalester in schwach essigsaurer Lsg., vom F. 80° aus einem Gemisch von Bzl. u. PAe., Kp._{0.15} 100° , gibt mit Benzaldehyd in alkoh. Lsg. (Rückflußkühler) *Benzaldazin* vom F. 93° . — *Oxomalonsäureäthylesterphenylsemicarbazon*, $C_{14}H_{17}O_5N_3$, (VIII). Aus dem eben beschriebenen Hydrazon mit Phenylisocyanat (Wasserbad). Farblose Krystalle vom F. 117° aus Bzl. Das gleiche Prod. erhält man, wenn man Oxomalonester (Mesoxalester reagiert nicht) mit Phenylsemicarbazid behandelt und dem entstandenen Mesoxalesterderiv. (VII.), *Hydrat des Phenylsemicarbazons*, $C_{14}H_{19}O_5N_3$, vom F. $126-128^\circ$ aus A., in benzolischer Lsg. mit P_2O_5 W. entzieht. — *Oxomalonsäureäthylesterdimethylhydrazon*, $C_9H_{16}O_4N_2$, (V.), aus Mesoxalester und der wss. Lsg. von as. Dimethylhydrazin (Wasserbad). Dickflüssiges, schwachgelbes Öl vom Kp._{0.1} $106-108^\circ$. — *Hydrazimethan* setzt sich in essigsaurer Lsg. mit Mesoxalester nicht um, dagegen reagiert es lebhaft mit Oxomalonester unter B. eines dickflüssigen Reaktionsprod. von Kp._{0.15} $90-91^\circ$. Die Unters. dieses Körpers ist noch nicht abgeschlossen. — Benzoylhydrazin reagiert mit Oxomalonester unter B. eines Anlagerungsprod., $C_{14}H_{19}O_5N_2 = (C_6H_5COO)_2C \begin{array}{l} OH \\ \text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot C_6H_5 \end{array}$. Krystalle aus Bzl. vom F. 100° . — *Oxomalonester-p-tolyldiazon*, $C_{14}H_{19}O_4N_2$, aus Mesoxalester und p-Tolyldiazin in essigsaurer Lsg. Schwach gelbgrüne Krystalle aus Lsg. vom F. 77° . — *Benzaldehydhydrazon* reagiert in äth. Lsg. sehr heftig mit Phenylisocyanat unter B. eines Phenylsemicarbazons vom F. 175° , das identisch ist mit dem aus Benzaldehyd und Phenylsemicarbazid erhaltenen Prod. Auch mit Phenylsenföls reagiert das Hydrazon bei längerem Stehen; das Thiosemicarbazon schm. bei 189° und ist identisch mit dem aus Phenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd erhaltenen Prod. Mit Diphenylketen in äth. Lsg. setzt sich das Benzaldehydhydrazon sehr leicht um, zum Unterschiede vom Mesoxalesterhydrazon, unter B. des Benzaldehyddiphenylacetylhydrazons, $C_{21}H_{23}ON_2$; Krystalle aus Eg. vom F. 196° . — *Acetophenonhydrazon* reagiert in äth. Lsg. heftig mit Phenylisocyanat unter B. eines Phenylsemicarbazons vom F. $187-188^\circ$, das identisch ist mit dem aus Phenylsemicarbazid und Acetophenon dargestellten Prod. — *Benzophenonhydrazon* reagiert mit Phenylisocyanat nicht so lebhaft wie die vorigen Verb. Das entstehende Benzophenonphenylsemicarbazon ist identisch mit dem aus Benzophenon hergestellten Prod. Mit Diphenylketen entsteht *Benzophenondiphenylacetylhydrazon*, $C_{27}H_{29}N_2O$. Krystalle aus A. vom F. $151-152^\circ$. — *Fluorenonhydrazon* reagiert mit Phenylisocyanat in äth. Lsg. (Wasserbad) unter B. des *Fluorenonphenylsemicarbazons*, $C_{20}H_{19}ON_2$. Krystalle aus Eg. vom F. 222° ; swl. in A. und Bzl. Das gleiche Prod. entsteht aus Fluorenon und Phenylsemicarbazid. — *Benzilhydrazon* reagiert mit Phenylisocyanat (in sd. Bzl.-Lsg.) recht träge. Das Phenylsemicarbazon, $C_{11}H_{17}O_4N_2$, schm. unscharf zwischen $167-169^\circ$ und ist identisch mit dem aus Benzil und Phenylsemicarbazid in alkoh. Lsg. erhaltenen Prod. (Helv. chim. Acta 4. 217-28. 15/3. [30/1.] Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.)

WEGE.

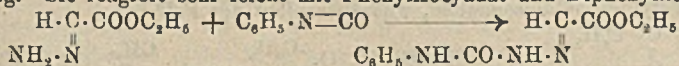
H. Staudinger, L. Hammet und J. Siegwart, *Über aliphatische Diazoverbindungen*. 22. Mitteilung. *Über die Reduktion des Diazoessigesters*. (21. Mitt.: STAUDINGER, HAMMET, Helv. chim. Acta 4. 217; vorst. Ref.) Durch Red. von

Diazoessigester mit H_2S bei Ggw. von NH_3 entsteht ein fl. in W. swl. Reaktionsprod., das von den Vf. anfangs als *Hydraziessigester* angesehen wurde. Bei längerem Stehen — rascher beim Erhitzen — lagert es sich in ein festes, in W. unl. Isomeres um. Es handelt sich hier um stereoisomere Modifikationen, u. zwar stellt der fl. Körper das *syn-Glyoxylesterhydrazon* dar. Entsprechend den Erfahrungen beim Oxomalonesterydrazon ist durch die Nachbarschaft der Carboxylgruppe die Reaktionsfähigkeit der NH_2 -Gruppe stark herabgedrückt; in beiden Fällen setzt sich die NH_2 -Gruppe nur langsam mit Isocyanat um und reagiert mit Diphenylketen gar nicht:

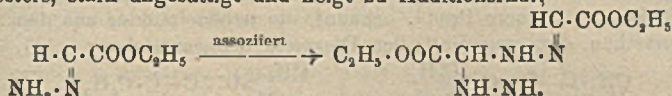


Da die NH_2 -Gruppe sehr wenig reaktionsfähig ist, ist sie auch nicht imstande, sich an eine zweite Molekel Hydrazon unter B. von Doppelmolekeln anzulagern.

Bei dem festen Produkt, dem *anti-Hydrazon*, ist dagegen die NH_2 -Gruppe reaktionsfähig. Sie reagiert sehr leicht mit Phenylisocyanat und Diphenylketen:



Hier ist weiter durch die große Reaktionsfähigkeit der NH_2 -Gruppe eine Assoziation möglich; die Doppelbindung im Glyoxylesterhydrazon ist, wie die des freien Glyoxylesters, stark ungesättigt und neigt zu Additionsrkk.;



In ihrem sonstigen Verb. sind die beiden Hydrazone gleich. Durch Hydrolyse lassen sie sich in Glyoxylester u. Hydrazin zerlegen; sie reagieren mit Benzaldehyd unter B. von Benzaldazin vom F. 90—91°. Mit HgO bei Ggw. von PAe. werden beide Hydrazone in Diazoessigester übergeführt, der allerdings mit dem überschüssigen HgO unter B. von Quecksilberdiazoessigester reagiert. Bei längerem Erhitzen auf 200° gehen sie unter N_2 -Abspaltung zum Teil in Essigsäure über.

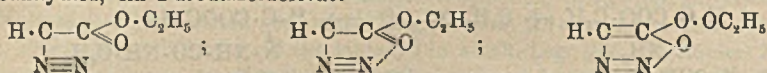
Experimentelles. *Syn-Glyoxylsäureäthylesterhydrazon*, $C_8H_{10}O_2N_2$. Das zwischen 40—60° erhaltene Rohprod. zeigte bei nochmaliger Dest. einen konstanten $Kp_{0.2}$ von 38—40°. Farblose, geruchlose, leichtbewegliche Fl., die bei 13 mm den $Kp.$ 82° (unter schwacher Zers.) hat. In organischen Lösungsmitteln außer PAe. ll., wl. in W. — *Anti-Glyoxylsäureäthylesterhydrazon* entsteht aus dem fl. *Syn-Hydrazon* beim Stehen. Die Umlagerung ist nie vollständig, da die reine Antiverb. beim Stehen zum Teil in die Synverb. übergeht. In dem Gleichgewichtsester sind schätzungsweise $\frac{1}{2}$ der Antiverb. und $\frac{1}{3}$ der Synverb. enthalten. Zur Trennung der beiden Isomeren destilliert man im absol. Vakuum; bei ca. 40° u. 0,2 mm geht die Synverb. über, während die Antiverb. bei 105—106° überdestilliert. Sie erstarrt beim Abkühlen zu einer festen, farblosen Krystallmasse vom F. 38—38,5°. Sll. in den üblichen Solvenzien außer PAe.; zum Unterschied von der Synverb. sll. in W. — *Phenylsemicarbazone des Glyoxylsäureäthylesters*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$. a) *Synverb.* Farblose Krystalle vom F. 128—130° aus Bzl. oder A. Swl. in W. und Ä. b) *Antiverb.* Anti-Glyoxylesterhydrazon reagiert unverd. mit Phenylisocyanat so heftig, daß man die beiden Komponenten in äth. Lsg. unter Kühlung reagieren läßt. Farblose Krystalle vom F. 176° aus A., viel schwerer l. in Bzl. als die Synverb. Dieser Antikörper wird auch aus Glyoxylesteralkoholat und Phenylsemicarbazid erhalten, und

zwar entsteht er hier ohne Beimengung der Synverb. — *Anti-Diphenylacetylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters* (Formel nebenstehend) entsteht durch Einw. von Diphenylketen auf das Anti-Hydrazon. Farblose Kry-

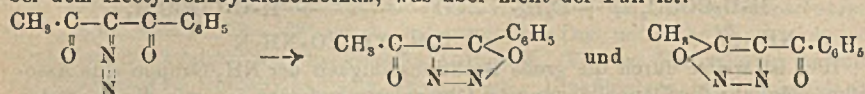
stalle vom F. 178° aus A. (Helv. chim. Acta 4. 228—38. 15/3. [30/1.] Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.)

WEGE.

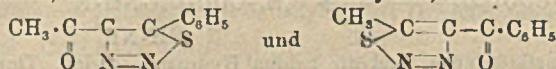
H. Standinger, *Über aliphatische Diazoverbindungen*. 23. Mitteilung. *Zur Formulierung des Diazoessigesters und der Diazoanhydride*. (22. Mitt.: STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, Helv. chim. Acta 4. 228; vorst. Ref.) Für den Diazoessigester sind folgende Formulierungen möglich. Entweder ist in dem Ester die Diazogruppe nach der Seite der $\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe hin gelagert — event. tritt eine Bindung der beiden Gruppen durch Nebenvalenzen ein —, oder der Ester ist ein Diazoanhydrid, ein Furodiazolderivat:



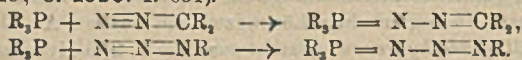
WOLF formulierte so die dicarbonylsubstituierten Diazoverbb. Diese Formel ist aber nicht richtig (STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1884; C. 1916. II. 877), da bei den Diazoanhydriden isomere Prodd. gefunden werden müßten, z. B. bei dem Acetylbenzoyldiazomethan, was aber nicht der Fall ist:



Dagegen sind von den entsprechenden Thiodiazolderivv., denen sicher die Ringformel zukommt, isomere Prodd. bekannt, die nebeneinander aus dem Acetylbenzoyldiazomethan, dem vermeintlichen Diazoanhydrid, entstehen:



Ferner mißlang der Vers., isomere Diazomalonsäuremethyläthylester zu synthetisieren, indem einmal Diazoessigsäureäthylester mit COCl_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dann Diazoessigsäureäthylester mit COCl_2 und CH_3OH zur Rk. gebracht wurde. Für die Annahme, daß alle Diazoverbb. — also auch Diazomalonester und die Diazoanhydride, ebenso die Azide — in gleicher Weies, und zwar nach ANGELI-THIELE zu formulieren sind, spricht endlich ihr Verh. gegen tertiäre Phosphine, an die sich alle Verbb. fast gleich leicht anlagern (STAUDINGER, MEYER, Helv. chim. Acta 2. 619; C. 1920. I. 651).



Die Phosphazine können beim Erhitzen wieder dissoziieren und liefern die Ausgangsmaterialien zurück, falls der Diazokörper genügend hitzebeständig ist. (Helv. chim. Acta 4. 239—41. 15/3. [30/1.] Zürich, Eidg. Techn. Hochsch.) WEGE.

Ernst Terres, *Über einige Nitramine der Anthrachinonreihe*. Sie entstehen durch Nitrierung von Aminoanthrachinonen (vgl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4427, SCHOLL u. KRIEGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4686; C. 1905. I. 178. 371). Die am N gebundenen Nitrogruppen lassen sich am besten mit Phenol in konz. H_2SO_4 durch H ersetzen (vgl. D. R. P. 220032; C. 1910. I. 1308; D. R. P. 259432; C. 1913. I. 1742) und die entstehenden Aminonitroverbb. zu Polyaminoanthrachinonen reduzieren. I. Nitramine u. Derivv. aus 1-Aminoanthrachinon. —

Nitro-1-nitraminanthrachinon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 (?) \\ \diagdown \text{NH}\cdot\text{NO}_2 \end{array}$, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$, beim Ein-

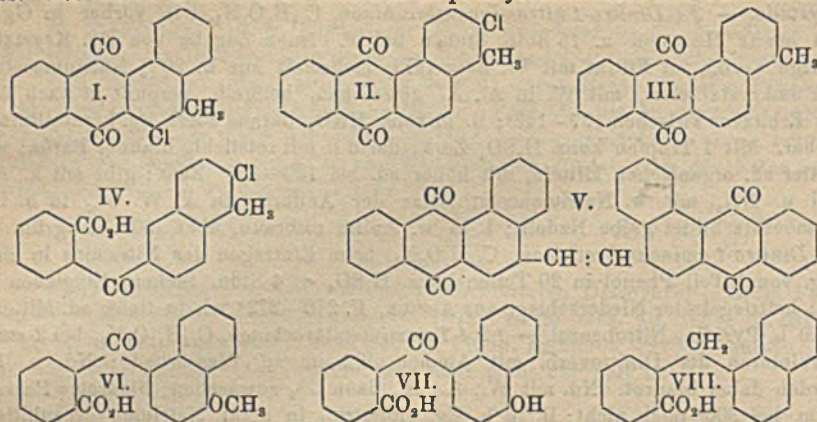
tragen von 1-Aminoanthrachinon unter Turbinieren in entfärbte HNO_3 (1,50) bei -10 — 12° in $1\frac{1}{2}$ Stdn., Eingießen in 10-fache Menge W. u. Aufnehmen des Nitramine in h. 20% Natriumacetat-Lsg. Aus dem beim Erkalten abgeschiedenen Na-Salz mit verd. HCl , hellbrauner Niederschlag, mit W., A., Ä. gewaschen, verpufft bei

149–151°, langsam erhitzt 10–15° tiefer. — *Na-Salz*, $C_{14}H_6O_8N_2Na$, gelbbraune Krystalle. — *2,4-Dinitro-1-nitraminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_8N_4$, wie vorher in Ggw. von etwas Harnstoff u. 15 Stdn. Stehen bei 0°. Nach Zugabe von Eg. Krystalle (vorige Verb.), im Filtrat mit W. ausgefällt, mehrmals aus h. 20% Natriumacetatlsg. umkrystallisiert, mit W. in A., Ä. gewaschen, hellgelb, verpufft je nach Art des Erhitzens zwischen 137–142°; ll. in konz. HNO_3 , daraus durch Eg. krystallinisch fällbar. Mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 Zers., darin l. mit rotstichig brauner Farbe; wl. in tief sd. organischen Mitteln, mit höher sd. bei 120–130° Zers.; gibt mit k. Alkali u. NH_3 , mit w. Natriumacetat Salze der Aciform, in k. W. wl., in h. ll.: Ammonsalt bildet gelbe Nadeln; l. in w. Anilin rotbraun, über 100° blaugrün. — *2,4-Dinitro-1-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_7O_8N_3$, beim Eintragen des Nitramins in eine Lsg. von 1 Teil Phenol in 20 Teilen konz. H_2SO_4 u. 4 Stdn. Stehen, Eingießen in W.; hellziegelroter Niederschlag, aus Aceton, F. 270–272° wl. in tiefer sd. Mitteln, ll. in h. Pyridin, Nitrobenzol. — *1,2,4-Triaminoanthrachinon*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$, bei 2-stdg. Turbinieren der Dinitroverb. mit Ammonsulfid im sd. Wasserbade; Nd. u. Fl. werden dabei blaurot. Nd. mit W., A., Ä, dann CS_2 gewaschen; blaurotes Pulver, schm. bei 300° noch nicht; ll. in h. Eg. violettrot, in alkal. Natriumhydrosulfidlsg. l. zu braunroter Küpe, die fast keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser hat; reagiert leicht mit o. Diketonen, gibt in Eg. mit Phenanthrenchinon sofort das entsprechende Azin, das 4-Amino-1,2-(9',10')-phenanthrazinoanthrachinon, brauner Krystallbrei. II. Nitramine und Deriv. aus 1,5-Diaminoanthrachinon. *Dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_{10}N_6$, beim Eintragen von 1,5-Diaminoanthrachinon in entfärbte HNO_3 (1,50) bei –12° während 1/2 Std. u. 4 Stdn. Stehen in Kättemischung, Einrühren in Eg., Auswaschen des Nd. mit Eg., A. u. Schütteln mit Aceton. Grünlich gelbes Pulver, verpufft zwischen 121–122°, zers. sich bei langsamem Erhitzen von 116° an; swl. oder unl. in organischen Mitteln, l. in konz. H_2SO_4 gelbbraun, verpufft mit einem Tropfen versetzt leicht, Verh. gegen Alkali, NH_3 , Na_2CO_3 , Natriumacetat, Anilin ähnlich wie obiges Nitramin; vielleicht identisch mit einem Prod. nach D. R. P. 156803; C. 1909. I. 313. — *Dinitro-1,5-diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_8O_8N_4$, beim Anrühren des Nitramins mit wenig Eg., Eintragen in eine Lsg. von 1 Teil Phenol in 45 Teilen konz. H_2SO_4 u. nach 5 Tagen Einrühren in Eiswasser, dunkelroter Nd. mit W. u. A. gewaschen; wl. in organischen Mitteln, auch sd. Nitrobenzol; l. in sd. verd. $NaOH$, daraus in roten Flocken fällbar. — *1,5,2,2-Tetraminoanthrachinon*, $C_{14}H_9O_2N_4$, bei 2 stdg. Turbinieren der Dinitroverb. mit frischer Ammonsulfidlsg. im Wasserbade, Auskochen mit CS_2 u. A. Blaues Pulver, wl. in organischen Mitteln, auch in sd. Eg.; darin mit Phenanthrenchinon erhitzt Nd. von dunkelbraunem Azin(?), die Hydrosulfidküpe ist braunrot. (Monatshefte f. Chemie 41. 603–12. 22/6. 1921. [7/10. 1920.] Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

B. Scholl, Christian Seer und Alois Zinke, Untersuchungen in der Reihe der Methyl-1,2-benzanthrachinone. III. (II. Mitt. SCHOLL, NEUBERGER, Monatshefte f. Chemie 33. 507; C. 1912. II. 509.) Bei Vers. zur Darst. von 3-Methyl-4-chlor-1,2-benzanthrachinon I. zwecks Darst. von Dibenzpyranthronen wurde das 1-Methyl-2-chlor-naphthalin, aus 1-Methyl-2-aminonaphthalin erhältlich, mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ zu einer Naphthoylbenzoesäure und diese zu einem Methylchlorbenzanthrachinon kondensiert. Für dieses erwies sich von den möglichen Formeln II. als zutreffend. Denn es entstand auch aus Bz-4-Methyl Bz-3-amino-1,2-benzanthrachinon (SCHOLL u. NEUBERGER, l. c) nach SANDMEYER. Beim Vers., das Chlorid mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 nach SCHOLL und SCHWINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2992; C. 1911. II. 1130) zu oxydieren, blieb es unverändert; dagegen wurde es beim Schmelzen mit alkoh. Kali zum entsprechenden Methylbenzanthrachinon III. reduziert, das bei der Oxydation Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure

gab. Die durch Kondensation erhaltene Naphthoylbenzoesäure hat wahrscheinlich



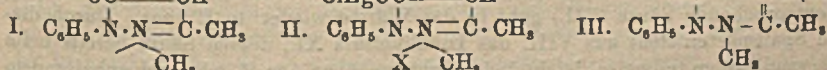
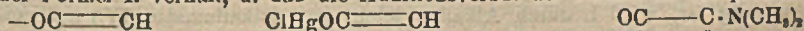
Formel IV. Das Chlorid gab mit Cu- oder Ag-Pulver erhitzt und Schmelzen des Prod. mit alkoh. Kali (s. o.) keinen Farbstoff von der Art des Pyranthrone (SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 346; C. 1910. I. 929), bezw. Dibenzpyranthrone, Anthraflavone (Badische Anilin- & Soda-Fabrik, D. R. P. 179893 [M ISLER]; C. 1907. I. 914; ULLMANN, KLINGENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 709; C. 1913. I. 1346), bezw. Dibenzanthraflavone (SCHOLL, TRITSCH, Monatshefte f. Chemie 32. 997; C. 1912. I. 492). Die von letzteren für das 1,2,1,2-Dibenzanthraflavon angenommene Formel ist nach Sicherstellung der Anthraflavonformel durch V. zu ersetzen. Demnach ist die von SCHOLL u. SEER (LIEBIGS Ann. 394. 120; C. 1913. I. 607) angegebene Methode bisher der einzige Weg zur Darst. von Dibenzpyranthronen. — Vers., 1-Methoxynaphthalin mit Phthalsäureanhydrid und AlCl_3 zu kondensieren, führten zu zwei Säuren, vermutlich VI. u. VII. — 1-Methyl-2-chlornaphthalin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$, aus 1-Methyl-2-naphthylaminchlorhydrat nach SANDMEYER und Dampfdest., Kp._{12} 144–145°, Kp._{23} 155°, hellgelbes Öl. — Nitro-1-methyl-2-chlornaphthalin, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$, man läßt das Chlorid bei ca. 5° mit Salpetersäure (1,4) 48 Stdn. stehen. Das Prod. besteht aus 2 Isomeren, durch Krystallisation aus A. trennbar. Feine hellgelbe Nadeln, F. 133–134°, aus A., und gelbe Nadeln, F. 70–80°, in den Mutterlaugen aus verd. A. — 1-Methyl-2-chlornaphthalin-6-phthalsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$ (IV.), aus gleichen Teilen 1-Methyl-2-chlornaphthalin, Phthalsäureanhydrid und AlCl_3 in CS_2 unter Rückfluß, nach 3 Stdn. Zugabe der gleichen Menge AlCl_3 u. weitere 4 Stdn. Kochen. Nach dem Verdampfen, Zers. der Al-Verb. wird längere Zeit unter Einleiten von Dampf gekocht; ungelöstes in verd. NaOH aufgenommen und mit HCl weiße Flocken gefä. F. 182°, farblose, prismatische Krystalle aus Bzl., II. in fast allen organischen Mitteln. — Bz-4-Methyl-Bz-chlor-1,2-benzanthron, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ (II), aus d. r. Säure bei 4-stdg. Erhitzen auf 50–52° oder über das Säurechlorid (dieses mit Thionylchlorid) beim Kochen mit AlCl_3 in CS_2 4 Stdn.; gelbe oder grünlichgelbe Nadeln, aus Eg. oder Nitrobenzol, F. 268°; braun l. in konz. H_2SO_4 , auch aus Bz-4-Methyl-Bz-3-amino-1,2-benzanthrachinon beim Diazotieren in konz. H_2SO_4 und Zers. der abgeschiedenen Diazoverb. mit CuCl_2 , F. 270–271°. — Bz-4-Methyl-1,2-benzanthrachinon, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2$ (III), aus II. beim Erhitzen mit gepulvertem Ätzkali, Natriumacetat in A. auf 175°, dann 5 Stdn. unter Rückfluß, violette, beim Erkalten braune Schmelze in W. gel. u. mit Luft entfärbt; grüner Nd., auf Zusatz von HCl rotbraun. Aus A. hellbraune Nadeln, F. 215–216°; l. in konz. H_2SO_4 schmutziggrün, in alkal. Hydrosulfatküpe dunkelrotbraun, Anfärbung hellgelb, oxydiert sich an der Luft zu lichthem Gelb; gibt in H_2SO_4 mit KMnO_4 Anthrachinon-

1,2-dicarbonsäure. — Ein isomeres Methylbenzanthrachinon, $C_{19}H_{13}O_2$, gab die alkoh. Kalischmelze eines ebenfalls aus 1-Methylchlornaphthalin hergestellten, aber nur einmal umkrystallisierten unreinen Chlormethylbenzanthrachinons. Gelbbraune Nadeln, aus A. F. 225—226°, l. in konz. H_2SO_4 tiefblau. Mit $KMnO_4$ und Essigsäureanhydrid daraus beim Sublimieren im CO_2 -Strom farblose Blätter, F. 336—337°, also kein Anthrachinon-1,2- (oder 2,3) dicarbonsäureanhydrid. — 4-Methoxynaphthylphenylketon-2'-carbonsäure, $C_{19}H_{14}O_4$ (VI), aus 1-Methylnaphthalin, Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ beim Kochen 8 Stdn. in CS_2 , Abgießen von CS_2 , Zers. des schwarzen Sirups mit sehr verd. HCl , Kochen im Dampfstrom, k. Filtrieren, Lösen des Rückstandes in ganz verd. $NaOH$ und Ausäthern noch vorhandenen Methoxynaphthalins. Mit HCl -Nd., der in möglichst wenig k. 12%ig. $NaOH$ gelöst wird, über Nacht krystallisiert das Na-Salz der Säure aus. Daraus freie Säure, weißes amorphes Pulver, aus Toluol oder Eg. gelbliche, kleine Nadeln, F. 192—193°; in verd. $NaOH$ oder Sodalsg. zunächst mit gelber Farbe l., vielleicht in Form eines wl. Ketonhydrats, wl. in NH_3 , daraus hellgelbes Ammonsalz; l. in konz. H_2SO_4 rot, bei Erwärmen dunkelbraunrot, dann violettrot. — Na-Salz, $C_{19}H_{13}O_4Na$, farblose, warzenförmige Nadeln. — Ca-Salz, farblose, glänzende Blättchen, wl. in W. — Frei von der folgenden Säure scheint sie sich bei 24 Stdn. Stehen von Phthalsäureanhydrid, $AlCl_3$, Methoxynaphthalin und 12-facher Menge von letzterem an Nitrobenzol zu bilden. — 4-Oxynaphthylphenylketon-2'-carbonsäure, $C_{18}H_{12}O_4$ (VII), bleibt bei Darst. der vorigen Säure in der alkal. Fl. gel. Aus Eg. gelbliche Nadeln, mit Krystall.-Eg., der bei 130° weggeht. F. 206—208° (vorher Sintern); ll. in A., Aceton, h. Ä. und Eg., wl. in sd. Bzl. und sd. W., l. in Alkalien oder NH_3 grün, in konz. H_2SO_4 rot, Salze ll. — Zur Darst. der Anthrachinonderivv. aus den Säuren kommt P_2O_5 , für die Oxyssäure Verbacken mit $AlCl_3$ in Frage. Letzteres Verf. gab in 6 Stdn. bei 105—160° ein derartiges Prod. — 1-Naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure, $C_{18}H_{14}O_2$ (VIII), beim Kochen von 1-Naphthylphenylketon-2'-carbonsäure (GABRIEL, COLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 448; C. 1900. I. 605; HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 665; C. 1912. I. 1467) in 2-n. $NaOH$ mit Zinkstaub 15 Std. und Umfällen der Säure aus k. verd. Sodalsg. Aus Bzl. farblose Tafeln, F. 145—146°, wl. in A., Eg., Bzl., leichter in Ä., ll. in $CHCl_3$, unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 gelb, beim Erwärmen braun, dann grün. — Nitro-1-naphthylphenylmethan-2'-carbonsäure, $C_{18}H_{13}O_4N$, beim Eintragen von 1 g amorpher Säure in ein Gemisch von 10 ccm HNO_3 (1,52) 6 ccm Essigsäureanhydrid, 20 ccm Eg. und etwas Harnstoff und 1 Stde. Stehen unter Schütteln, Filtrieren, Eingießen in W., Umfällen aus Sodalsg. (Monatshefte f. Chemie 41. 583—602. 22/6. 1921. [7/10. 1920.] Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

E Oliveri-Mandalà, Über einige Verbindungen des Antipyrins mit Quecksilber.

Die bekannten Verb. des Antipyrins mit Quecksilberhalogeniden vom Typus $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HgR_2$ und $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 HgR_2$ geben in wss. Lsg. keine Hg -Rkk. und werden daher als Komplexsalze aufgefaßt, in denen das N-Atom des Antipyrins mit HgR und R oder mit Hg und R verbunden ist. Vf. zeigt, daß Antipyrin auch mit den an sich unbeständigen Verb. $HgCl(OH)$, $HgJ(OH)$ und $HgCl(NH_2)$ Verb. liefert. Vf. nimmt an, daß sich das Antipyrin hierbei wie eine ungesättigte Verb. von der Formel I. verhält, u. daß die Additionsverb. der Formel II. entsprechen.



Pyramidon (III.) verbindet sich mit $HgCl_2$, aber nicht mit feuchtem $HgO[Hg(OH)_2]$ oder $HgClOH$, bezw. $HgClNH_2$.

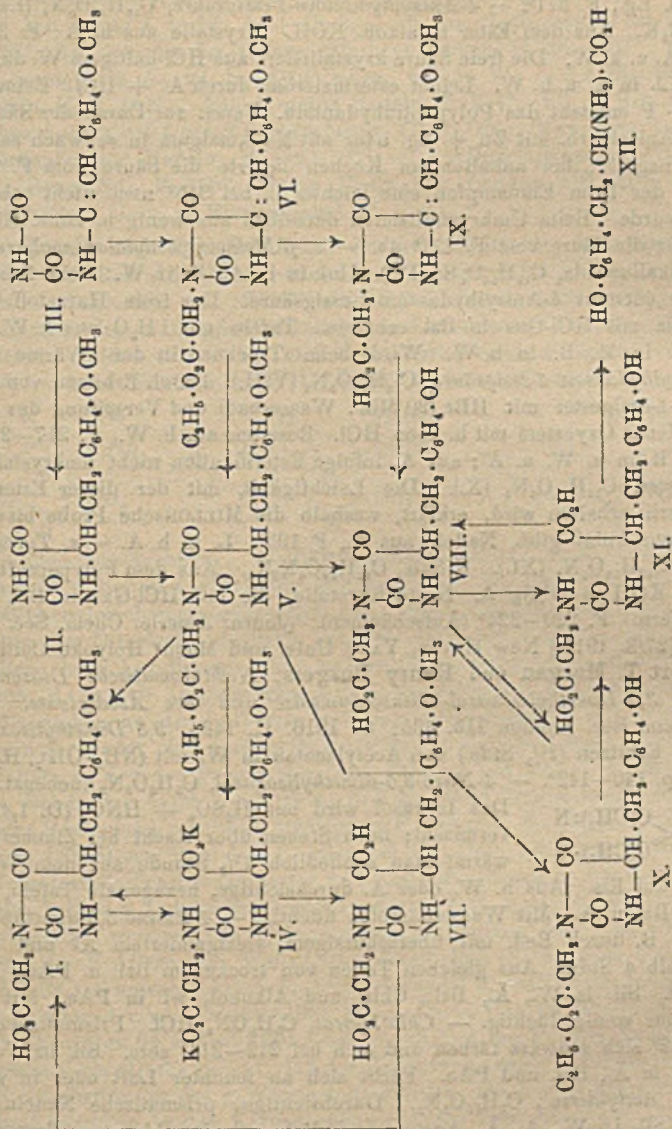
Verb. $C_{11}H_{12}ON_2$, $HgClNH_2$ (II, X = NH_2). Aus Antipyrin u. überschüssigem

NH_3 u. HgCl_2 . Krystalle aus A., ll. in W.; H_2S fällt aus der Lsg. HgS , KOH u. NH_4OH geben keine Fällung, mit HCl weißer, in HCl l. Nd., FeCl_3 gibt Rotfärbung, NaNO_2 und Essigsäure blaugrüne Färbung. Die B. dieser Verb. soll nach Ansicht des Vfs. dafür sprechen, daß der schwarze Nd. von HgCl_2 u. NH_3 nicht ein Gemisch von Hg u. ClHgNH_2 , sondern eine Verb. $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NH}_2$ ist. — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$, HgClOH (II, X = OH). Analog mit NaOH u. HgCl_2 . Krystalle aus W. Entsteht auch mit Na_2CO_3 u. HgCl_2 . — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$, HgJOH . Mit NaOH u. H_2J_2 . Gelbe Blättchen aus A., F. 135° , nicht ganz rein erhalten. (Gazz. chim. ital. 51. I. 125—30. März 1921. [Dezember 1920.] Palermo, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Robert George Fargher und Frank Lee Pyman, 4- β -Methylaminoäthylglyoxalin. α -Chlor- β -glyoxalin-4-propionsäure aus Histidin ist optisch inaktiv; F. 201° (korr.), bei sehr langsamem Erhitzen F. 195° . — Sesquioxalat, $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2$. F. 161 — 163° (korr.). Ll. in W., wl. in k. CH_3OH u. A. — *dl*- α -Methylamino- β -glyoxalin-4-propionsäure (*dl*-Methylhistidin), $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. B. aus Cl-Verb. u. 40% ig. NH_4CH_3 bei 110° (5 Stdn.). Aus dem Chlorhydrat (über das Pikrat bereitet) mit Ag_2CO_3 . Nadeln, F. 270° (korr.) unter Gasentw. Süßschmeckend mit bitterem Nachgeschmack. — *Dipikrat*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus W. prismatische Nadeln, lufttrocken, sintern sie bei etwa 70° und schm. bei 132° (korr.). Ll. in h., wl. in k. W. — *Sesquipikrat*. Aus W. große, glänzende, rhombische Prismen, F. 193° (korr.). Sie enthalten anscheinend 7 Moleküle Kristallw., von denen 6 im Vakuum bei 60° entweichen, während das letzte noch bei 110° zurückgehalten wird. — *Monopikrat*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Wl. in W.; daraus kleine, abgeflachte Prismen, F. 118° (korr.) unter Gasentw. — *Dichlorhydrat*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus verd. HCl große Tafeln, die bei 127° reich werden und bei 134° (korr.) schm. Sl. in W., swl. in A. — *Chlorarat*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{AuCl}_3$. Aus W., worin es nur wl. ist, kristallisiert es in glänzenden, schwach orangefarbenen, abgeflachte Prismen, die sich bei 115° (korr.) unter Gasentw. zers. — *Benzoylderiv.*, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus W. kleine Prismen, F. 241° (korr.) unter Zers. 4- β -Methylaminoäthylglyoxalindipikrat, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. aus der Benzoylverb. (s. o.) durch Abspaltung von CO_2 , durch Erhitzen auf 240° im Vakuum und der Benzoylgruppe mit HCl bei 180° (1 Stde.) oder durch Erhitzen von Methylhistidindichlorhydrat mit 20% ig. HCl auf 280° (2 Stdn.). Wl. in W., daraus glänzend gelbe Nadeln, die, lufttrocken, bei 170° zusammensintern u. bei 220° (korr. unter Zers.) schm. — *Dibromhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus A. Nadeln, F. 275° (korr.). Sl. in W., ll. in A., fast unl. in Ä. u. Essigester. (Journ. Chem. Soc. London 119. 734—40. Mai. [13/4.] Wellcome Chemical Research Laboratories.) SONN.

Treat B. Johnson und Dorothy A. Hahn, Untersuchungen über Hydantoine. XXXIX. Synthese des Polypeptidhydantoins Tyrosylglycinhydantoin. (XXXVIII. nicht erschienen; XXXVII. vgl. JOHNSON und BATES, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1087; C. 1916. II. 816.) 4-Anisalhydantoin (III.) und 4-Anisylhydantoin (II.) liefern mit Chloressigester in alkal. Medium ausschließlich die in 1. substituierten Ester (VI. und V.), welche als solche oder in Form ihrer durch Säure oder Alkali leicht erhältlichen Säuren (I. und IX.) durch HJ oder $\text{Sn} + \text{HCl}$ zum Polypeptidhydantoin (VIII.) reduziert werden. Während IX. gegen hydrolytische Einflüsse beständig ist, wird I. durch Alkalien leicht zum Dikaliumsalz (IV.) aufgespalten; die entsprechende Säure (VII.) geht in der Wärme wieder in I. über. Durch dieselbe Spaltung entsteht aus VIII. das Dikaliumsalz XI., dessen Säure bereits beim Umkristallisieren teilweise, leicht beim Erhitzen über den F. oder bei anhaltendem Erwärmen auf 100° in VIII. zurückverwandelt wird. Die von MOREL (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 119; C. 1906. II. 671) als XI. formulierte Verb. von F. 214° dürfte das Polypeptidhydantoin VIII. gewesen sein. Die Konst. des letz-

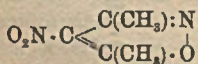
teren folgt aus der Hydrolyse mit HCl, die CO_2 und 80% der berechneten Menge Tyrosin, aber kein NH_3 lieferte.



Experimenteller Teil. 4-Anisylhydantoin-1-essigsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2$ (VI). Aus dem Na-Salz des Anisylhydantoin-1-essigsäureäthylesters und Chloroessigsäure in A. in Ggw. von KJ auf dem Wasserbade; Ausbeute 40%. Nadeln aus Eg. und A., F. 178°. Ll. in h. Eg., l. in h. A. — 4-Anisylhydantoin-1-essigsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2$ (V). Analog der Anisylverb., neben dem Na-Salz der entsprechenden Säure; durch Red. der Anisylverb. mit Sn und alkoh. HCl. Nadeln aus h. A., F. 138°. Sl. in h. A., ll. in h. W. Wird durch HBr je nach den Bedingungen zu 4-Oxybenzylhydantoin-

1-essigsäureäthylester oder zu der freien Säure verseift. — 4-Anisylhydantoin-1-essigsäure, $C_{13}H_{13}O_5N_2$ (IX.). Aus dem Ester mit konz. HBr oder konz. HCl. Tafeln aus h. Eg., F. 271°. — 4-Anisylhydantoin-1-essigsäure, $C_{18}H_{14}O_5N_2$ (I.). K-Salz, $C_{19}H_{13}O_5N_2K$. Aus dem Ester u. alkoh. KOH. Krystalle aus h. A., F. 260° Zers. Ll. in h. A. u. k. W. Die freie Säure krystallisiert aus HCl-haltigem W. in Prismen, F. 166°. Ll. in A. u. h. W. Leicht esterifizierbar durch A. + HCl. Beim Erhitzen mit HJ + P entsteht das Polypeptidhydantoin. Veras. zur Darst. der Säure durch Red. der Anisalverb. mit Zn + Eg. oder mit Na-Amalgam in schwach saurer Lsg. verliefen negativ; bei anhaltendem Kochen lieferte die Säure vom F. 271° eine Lsg., aus der beim Eindampfen eine leichter l., bei 315° noch nicht schm. Säure erhalten wurde. Beim Umkrystallisieren derselben aus wenig h. konz. HCl schied sich wieder die Säure vom F. 271° ab. — s. *p*-Methoxyphenylalaninoglycin-harnstoff (VII.). Dikaliumsalz, $C_{18}H_{14}O_6K_2$ (IV.). Unl. in h. A., ll. in W. Beim Erhitzen mit konz. HCl entsteht 4-Anisylhydantoin-1-essigsäure. Der freie Harnstoff wird aus dem K-Salz mit HCl-Gas in Bzl. erhalten. Tafeln mit $1H_2O$ aus h. W., F. 161° Zers. Wl. in k., ll. in h. W. Wird beim Trocknen in der Wärme trübe. — 4-Oxybenzylhydantoin-1-essigsäure, $C_{13}H_{11}O_5N_2$ (VIII.). Durch Erhitzen von 4-Anisylhydantoin-1-essigestern mit HBr (20 Min., Wasserbad) und Verseifung des durch A. abgeschiedenen Oxyesters mit h. konz. HCl. Rosetten aus h. W., F. 217—218°. Wl. in k. W., ll. in h. W. u. A.; aus A. infolge Esterifikation nicht umkrystallisierbar. — Äthylester, $C_{15}H_{16}O_5N_2$ (X.). Die Leichtigkeit, mit der dieser Ester aus der Methoxyverb. erhalten wird, erklärt, weshalb die MILLONsche Probe bisweilen zu Täuschungen Anlaß gibt. Nadeln aus A., F. 195°. L. in h. A. — s. Tyrosinglycin-harnstoff, $C_{12}H_{14}O_5N_2$ (XI.). K-Salz, $C_{13}H_{13}O_5N_2K$. Aus dem Polypeptidhydantoin und 2 Mol. KOH in 60%ig A. Harte Krystalle, die mit HCl-Gas in Bzl. die freie Säure liefern. F. 220—224° (Aufschäumen). (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1255 bis 1266 [27/3. 1917.] New Haven, YALE Univ. und Mount Holyoke College) Rl.

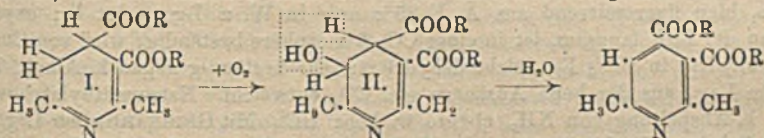
Gilbert T. Morgan und Henry Burgess, Nichtaromatische Diazoniumsalze. Teil VI. 3,5-Dimethylisoxazol-4-diazoniumsalze und ihre Azoderivate. (Teil V: Journ. Chem. Soc. London 115. 435; C. 1916. II. 143.) 3,5-Dimethylisoxazol. B. aus durch Erhitzen (2½ Stde.) von Acetylaceton in W. mit $(NH_2 \cdot OH)_2$, H_2SO_4 und K_2CO_3 , Kp. 140—142°. — 4-Nitro-3,5-dimethylisoxazol, $C_8H_9O_3N_2$ (nebenst. Formel). Das Isoxazol wird mit $H_2SO_4 + HNO_3$ (D. 1,42) bei 0° vermischt; nach Stehen über Nacht bei Zimmertemp. erwärmt man schließlich 1½ Stunde auf dem Wasserbad



und gießt auf Eis. Aus h. W. oder A. durchsichtige, hexagonale Tafeln, F. 63,5°. Sil. in Ä., Bzl. u. A. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — 4-Amino-3,5-dimethylisoxazol, $C_8H_9ON_2$. B. durch Red. mit überschüssigem, amalgamiertem Al und feuchtem Ä innerhalb 4 Stdn. Aus gleichen Teilen von trockenem Bzl. u. PAe. Prismen, F. 56—57°. Sil. in W., Ä., Bzl., Chlf. und Alkohol, wl. in PAe. Mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig. — Chlorhydrat, $C_8H_9ON_2 \cdot HCl$. Prismatische Nadeln, die bei 142° sich schwarz färben und sich bei 212—214° zers. Sil. in W., A und Chlf., unl. in Ä., Bzl. und PAe. Färbt sich an feuchter Luft oder in wss. Lsg. braun. — Acetylderiv., $C_{10}H_{11}O_3N_2$. Durchsichtige, prismatische Nadeln, F. 108 bis 109°. Sil. in W., A., Aceton und Bzl., wl. in PAe. — Benzoylderivat, $C_{12}H_{13}O_3N_2$. Aus A. rosettenförmig angeordnete Nadeln, F. 190—191°. Unl. in W. — 4-Benzylidenamino-3,5-dimethylisoxazol, $C_8H_9 \cdot CH : N \cdot C_6H_5ON = C_{14}H_{17}ON_2$. Aus A. + W. (1 : 1) gelblichweiße Nadeln, F. 52—53°. L. in Bzl. + Ä. — 4-o-Nitrobenzylidenamino-3,5-dimethylisoxazol, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5ON = C_{19}H_{17}O_3N_2$. Aus A. grünlichgelbe, prismatische Nadeln, F. 124—125°. Sil. in Bzl. und h. A. — 4-m-Nitrobenzylidenamino-3,5-dimethylisoxazol. Aus A. schwach bräunlichgelbe, prismatische Nadeln, F. 156—156,5°. Sil. in Bzl., weniger in A.,

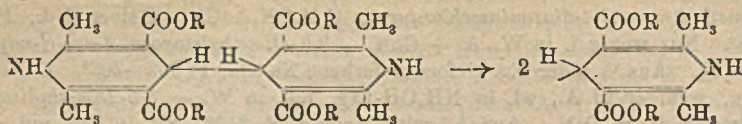
unl. in W. — 4-*p*-Nitrobenzylidenamino-3,5-dimethylisoxazol. Aus A. u. wenig Bzl. goldgelbe, prismatische Nadeln, F. 184—185°. Sll. in Bzl., weniger in A. — 3,5-Dimethylisoxazol-4-diazoniumchloraurat, $C_8H_{10}ON_3AuCl_4$. Gelber Nd., F. 107 bis 108°. Nur wenig l. in W., A. + Chlf. — 3,5-Dimethylisoxazol-4-azo- β -naphthol, $C_{18}H_{18}O_2N_2$. Aus A. oder Eg. tieforangefarbene Nadeln, F. 202—203°. Sll. in Bzl. und Eg., weniger in A., wl. in NH_4OH -Lsg., unl. in W. — 3,5-Dimethylisoxazol-4-azoresorcin, $C_{11}H_{11}O_2N_2$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 217°. Sll. in Bzl., unl. in W. — 3,5-Dimethylisoxazol-4-azo- β -naphthylamin, $C_{18}H_{14}ON_2$. Kupplung in Eg.-Lsg. Aus A. bräunlichrote Nadeln, F. 179—180°. — 3,5-Dimethylisoxazol-4-azo- α -naphthylamin. Roter Nd., F. 159°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 697—703. Mai. [24/3.] Edgbaston, Univ. of Birmingham) SONN.

Otto Mumm und Wilhelm Beth, Partielle Hydrierung von Pyridincarbonsäureestern. Die Red. von Pyridinderivv. zu Dihydroverb. gelingt in mtl. bis nach WISLICKENUS aktiviertem Al 2,6-Dimethyl-3,4-cinchomeronsäureester gibt so ein festes Dihydrid, dessen Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff auffällt. Neben dem fl. Pyridinester bildet sich dabei eine feste Verb. unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff, die beim Erhitzen unter B. von W. in diesen übergeht:

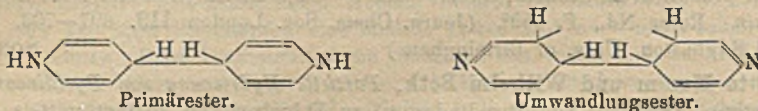


Lutidindicarbonsäureester, Kollidindicarbonsäureester und Phenyllutidindicarbonsäureester liefern gleichfalls Dihydroprod., dagegen blieb die Rk. beim 2-Methyl-6-phenylcinchomeronsäureester aus. Beim Kollidin- und Phenyllutidindinester waren die Dihydride identisch mit den nach der Synthese von HANTZSCH hergestellten, beim Lutidinester aber war es (Primärest. benannt) von dem Präparat nach HANTZSCH (Kondensationsester) verschieden. Der Primärest. wird schon beim Stehen an der Luft zum Lutidindicarbonsäureester dihydriert. Neben dem Primärest. findet man noch stets einen diesem ähnlichen Stoff, Umwandlungsester benannt, in den der Primärest. beim Erhitzen auf 160—170° im CO_2 -Strom übergeht. Bei beiden ergab die F.-Best., daß dieselben Proben nach dem Erstarren bei erneuter Best. einen erheblich niedrigeren F. zeigten. Es ergab sich bei kurzem Erhitzen im CO_2 -Strom über den F. oder bei der Dest. im Hochvakuum Zers. in gleiche Teile Lutidindicarbonsäureester und Kondensationsester, woraus hervorgeht, daß bei der Red. des Lutidindicarbonsäureesters 2 Mol. unter Aufnahme von 2 H-Atomen verknüpft werden. Chinhydrontartige Verknüpfung oder eine solche durch Vermittlung der N-Atome (vgl. WIELAND u. HAAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1336; C. 1920. III. 887) ist unwahrscheinlich. Anzunehmen ist B. von Tetrahydro- γ, γ' -dipyridylderivv., analog der von EMMERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 31; C. 1917. I. 322. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 204; C. 1921. I. 680) durch Zers. von Pyridin-Na mit feuchtem Ä. erhaltenen Verb. Dafür spricht, daß die Verkettung zweier Moleküle bei der Red. nur bei Nichtsubstitution des γ -Wasserstoffs eintritt. Die leichte Sprengbarkeit der C-C-Bindung zwischen beiden Kernen entspricht den Beobachtungen EMMERTS an N-alkylierten Tetrahydro- γ, γ' -dipyridylen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 372; C. 1920. I. 469). Die Ursache für die starke Schwächung der vierten Valenz des γ -Kohlenstoffs wird darin gesehen, daß ein Teil des Valenzbetrags durch die beiden benachbarten Doppelbindungen beansprucht wird. Daher dürfte schon bei gewöhnlicher Temp. zum kleinen Teil Zerfall in die Radikale stattfinden, der sich bei erhöhter Temp. weiter fortsetzt, eine Rk., die nach WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2550; C. 1911. II. 1451) bei freien Radikalen oft eintritt. Bei Luft-

abschluß wird eines der Radikale auf Kosten des anderen reduziert. Vff. nehmen folgende Formeln an:



Die Häufung der gleichgerichteten Doppelbindungen erklärt die intensivere Farbe des Primäresters:

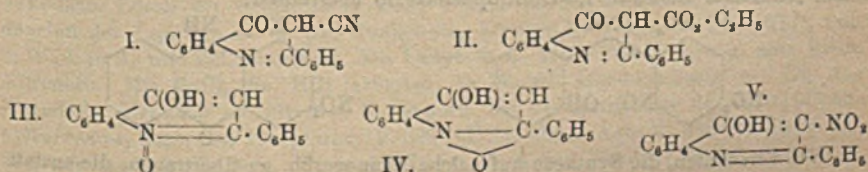


Dihydroester aus 2,6-Dimethylcinchinomronsäureester, $C_{13}H_{19}O_4N$, I in feuchtem Ä. mit nach WISLICENUS aktiviertem Aluminium. (Journ. f. prakt. Ch. 54. 60; C. 96. II. 772) bei 2-stdg. Erhitzen unter 2—3maliger Zugabe von je 1 ccm W., Filtrieren u 1—2maliges Auskochen des Aluminiumhydroxyds mit Ä. Rhombische Tafeln, blau fluoreszierend aus Ä. F. 85°; unl. in W. u Lg, sonst ll; oxydiert sich an der Luft langsam, ist in einer CO_2 -Atmosphäre beständig; wird von Chromsäureanhydrid in 50% Eg. leicht dehydriert; sehr beständig gegen k. Alkali, beim Kochen Lsg., aus der beim Ansäuern viel CO_2 entweicht. Natriumäthylat bewirkt schon k. Abspaltung von NH_3 , ebenso w. konz HCl. Mit GRIGNARD'scher Lsg. Rk. unter B. einer Mg-Verb., die mit H_2SO_4 das Dihydroprod. zurückliefert; gibt bei der Dest. mit Natronkalk 2,6-Lutidin, geht an der Luft in mehreren Wochen in ein von Krystallen durchsetztes Öl über, Öl in HCl löslich, als Pikrat isoliert, identisch mit 2,6-Dimethylcinchinomronsäureester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1573; C. 1918. I. 101).

Die *Kristalle* II. $C_{13}H_{19}O_4N$ aus Ä. F. 156° u. Zers., unl. in W., wl. in Lsg., sonst ll. Das Oxydationsprod. geht allmählich beim Stehen, rascher beim Erhitzen bis zum F. in 2,6-Dimethylcinchinomronsäureester über. — *Dihydrokollidindicarbonsäureester*, aus Kollidindicarbonsäureester bei 2-stdg. Kochen mit aktiviertem Al in A.-4-Phenyl-dihydrolutidindicarbonsäureester, analog aus der Lutidinverb. (MÜMM und BÖHME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 730; C. 1921. I. 870). — *Primärester* $C_{26}H_{36}O_8N_2$, aus Lutidindicarbonsäureester (H. MEYER und TROPSCH, Monatshefte f. Chemie 35. 208; C. 1914. I. 1767) bei $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von A. 30 g in 600 ccm A. mit 10 g vorher mit 2-n-NaOH bis zur lebhaften H-Entw. angeätztem Al-Grieß u Zugabe von 50 ccm 1% Mercurichloridlsg., h. Filtrieren, Auskochen des $Al(OH)_3$ mit A. u. Verd. der A.-Lsg. mit W. Aus sd. Amylalkohol chromgelbes Pulver, F. 220° unsharp nach vorherigem Sintern; beim Wiederschmelzen nach dem Erstarrten F. ca. 70°; unl. in Ä., Lg. W. u. verd. Säuren, wl. in Chlf., A., Bzl., w. leichter. Gibt mit Pikrinsäure in A. keine Rotfärbung, wie der Dihydrolutidindicarbonsäureester; wird von säurehaltiger Luft in wenigen Tagen zu Lutidindicarbonsäureester dehydriert unter B. von Spuren Umwandlungsester, im Vakuum über H_2SO_4 entsteht davon mehr; über Ätzkali haltbarer. Mit Salpeter- u. salpetriger Säure wird Dehydrierung bewirkt; Dest. im Hochvakuum oben erwähnt. — *Umwandlungsester* $C_{26}H_{36}O_8N_2$, beim Erhitzen des Primäresters 6 Stda. im CO_2 -Strom auf 160—170°, mit Ä. ausgekocht, aus Amylalkohol F. 230° unsharp, kleine, grünlichgelbe Nadeln. An der Luft beständig. Löslichkeit annähernd wie beim Primärester. Konz. HNO_3 oxydiert zu Lutidindicarbonsäureester. Indifferent gegen Pikrinsäure in A., wird im Hochvakuum, wie der Primärester gespalten, ist aber beständiger, bei 180° geringe, bei 240° lebhaftere Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1591—1603. 9/7. [14/4.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.)

BENABY.

S. Gabriel und Wilh. Gerhard, *Derivate einiger o-Nitroketone. II.* Das eigentümliche Verh. des o-Nitrobenzoylacetons bei der Red. veranlaßte Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1067; C. 1921. III. 333) auch die Red. des o-Nitrobenzoylacetophenons, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zu untersuchen. — *o-Nitrodibenzoylacetoneitril*, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN},\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$, aus dem Na-Salz des ω -Cyanactophenons aus 8,4 g in 35 ccm Bzl. und 1,3 g Na-Pulver beim Stehen, und Zugabe von 16,5 g o-Nitrobenzoylchlorid (F. 23,5°) in 45 ccm Bzl. Das fl. Gemisch erstarrt zu einem Brei, den man mit viel W. schüttelt, nach Ablassen des Bzl. gibt die wss. Lsg. mit HCl bald erstarrendes Öl. Aus h. A. schwach gelbliche oblonge Tafeln F. 123,5—124°, färben sich mit FeCl_3 kirschrot. Es gelang nicht, den Cyanrest abzuspalten. *2-Phenyl-3-cyan-4-oxychinolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (I), bei $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 2 g mit 10 ccm HJ und rotem Phosphor, Absaugen des entstandenen Breies, Erwärmen mit verd. KOH, h. Filtrieren und Zusatz von verd. h. Eg. weiße kristallinische Masse, schmilzt bis 287° noch nicht, wl. in h. Eg., ll. in Alkali. — *6-Nitrodibenzoylessigester*, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_6$, beim Versetzen der Hälfte einer Lsg. von 2,75 g Na in 45 ccm abso. A. mit 12 g Benzoylessigester, Zugabe von 2,7 g Nitrobenzoylchlorid in 7,5 g Bzl., nach $\frac{1}{2}$ Stde. von $\frac{1}{4}$ der Äthylatlg. und 1,35 g Chlorid in 3,5 ccm Bzl., nach wieder $\frac{1}{2}$ Stde. Zusatz des Äthylatrestes u. 1,35 g Chlorid in 3,5 g Bzl. Beim Schütteln mit viel W., Einleiten von CO_2 , Ansäuern der wss. Schicht mit HCl bald erstarrendes Öl, aus A. flache quadratische Prismen F. 87,5—88°, in A. mit Eisenchlorid bordeauxrote Färbung. *2-Phenyl-3-carboxäthyl-4-oxychinolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (II), beim Erhitzen einer Lsg. von 4 g Ester in 10 ccm Eg. und 9,0 g Zinnchlorür in 20 ccm rauchender HCl 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad. Krystallpulver, mit verd. KOH gelöst von Trübung mit Tierkohle befreit, h. mit Salmiak und NH_3 versetzt. Zartes kristallinisches Pulver, aus Eg. F. 254—255° unter Gasentwicklung, enthält Spuren Zinn. — *o-Nitrodibenzoylmethan*, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, aus 3 g Nitrodibenzoylessigester bei 5 stdg. Kochen mit je 3 ccm englischer H_2SO_4 und W. bald erstarrendes Öl. Aus A. schief abgeschnittene Nadeln F. 116° in A. Rotfärbung mit Eisenchlorid. *4-Oxy-2-phenylchinolinoxyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (III. resp. IV.), bei $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 2 g Diketon, 2 g rotem P und 10 ccm HJ unter Rückfluß; man filtriert nach dem Erkalten das Ungelöste, löst es in verd. w. KOH, versetzt die vom P filtrierte Lsg. h. und verd. mit Salmiak und NH_3 , wobei das bekannte *2-Phenyl-4-oxychinolin* ausfällt. Im Filtrat fällt Eg. das Oxyd. Aus viel A. hellgelbe Tafeln F. ca. 243 bis 244°, nicht klar. F. 249,5° zu trüber Masse bei der Red. von 10 g Diketon in 50 ccm w. Eg. mit 25 g Zinnchlorür in 50 ccm rauchender HCl; der sich ausscheidende Krystallbrei wird mit w. verd. KOH gelöst, filtriert und h. mit festem Salmiak und NH_3 versetzt; gelblicher Niederschlag, löst sich größtenteils in w. NH_3 wieder. Ungelöstes ist *2-Phenyl-4-oxychinolin*, in Lsg. das Oxyd; schwer l. in sd. A., leichter in h. Eg., ll. in fixem Alkali gelb, wird daraus durch Salmiak teilweise gefällt; l. in verd. h. HCl, mit mehr HCl farblose Gallerte des Chlorhydrats $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$, verfilzte Nadelchen; gibt wl. Nitrat; in Eg. mit etwas HNO_3 beim gelinden Erwärmen orangerote Färbung. Beim Verreiben des Nitrats mit Essigsäureanhydrid orangerote Lsg., aus der beim Kalthalten gelbliches Pulver ausfällt. Gelbliche Nadelchen F. 246—247° aus A. eines Nitrophenyloxychinolins, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$,



vermutlich (V.). — Im Gegensatz zum o-Nitrobenzoylacetone geben die isomeren m- u. p-Verbb. nur die entsprechenden Aminoverbb. bei der Red. — m-Nitrobenzoylacetone, $C_{10}H_7NO_4$, bei 4 stdg. Kochen von 10 g m-Nitrobenzoylacetoneessigester (C. BÜLOW und E. HALLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 932; C. 1902. I. 805) mit 40 ccm W. und 10 ccm englischer H_2SO_4 unter Rückfluß und Versetzen des entstandenen Öles mit starker KOH. Absaugen des gelben K-Salzes. Schütteln mit W. und etwas Kali, Filtrieren der wss. Lsg. und Zugabe von Salmiak. Aus A. Nadeln F. 114—115°. m-Aminobenzoylacetone, $C_{10}H_{11}O_4N$, beim Erwärmen des Diketons mit Zinnchlorür und rauchender HCl. Die Lsg. erstarrt zu einem Brei gelblicher Nadeln, die in stark verd. HCl gelöst werden, mit H_2S entzint und Natriumacetat versetzt, gelbliche Krystallschuppen, F. 66—67° aus CS_2 , ll. in Ä., A. Essigester, wl. in Bzl., kaum in Lg. — p-Nitrobenzoylacetone, $C_{10}H_7O_4N$, analog der m-Verb. aus p-Nitrobenzoylacetoneessigester. Nadeln, F. 102° klar, Erweichen bei 98°. In A. dunkelrote $FeCl_3$ -Färbung. — p-Aminobenzoylacetone, $C_{10}H_{11}O_4N$, bei der Red. mit Zinnchlorür, wie bei der m-Verb. Citronengelbe, wetzsteinähnliche Krystalle, F. 94—95°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1613—18. 9/7. [11/5]. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

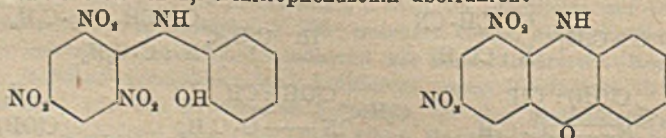
BENARY.

Akira Shimomura und Julius Berend Cohen, *Physikalische und physiologische Eigenschaften einiger Hydrochinolinverbindungen*. Die spektrographische Unters. ergab, daß ein Hydrochinolin eine vom Chinolin ganz verschiedene Absorption zeigt. Die Absorptionskurve eines Hydrochinolins ist im allgemeinen der des entsprechenden alkylierten, aromatischenamins ähnlich. Je weiter die Hydrierung fortschreitet, desto geringer wird die Tendenz, deutliche Absorptionsbanden zu liefern. Ein Chinolinderiv. von höherem Mol.-Gew. weist mehr Banden auf als eins von niederem Mol.-Gew. Während α - u. β -Naphthochinolin ziemlich gleiche Absorption zeigen, ist die ihrer Tetrahydroderiv. vollständig voneinander verschieden. — Die antiseptischen Eigenschaften sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Experimentelles. Tetrahydrochinolin. Fast farbloses Öl, Kp_{72} 160°. — Chlorhydrat. Dünne Nadeln; F. 180—181°. — 6-Aminotetrahydrochinolin. Blättchen, F. 97°. — Chlorhydrat, F. 243°. — Methyltetrahydrochinolinjodmethylat. Nadeln, F. 172° unter Zers. — Monomethyl-o-toluidin. Frisch dest., farblos, Kp . 206—208°. — 2,5-Toluylendiamin. Aus 5-Nitro-o-toluidin (citronengelbe Nadeln, F. 134—135°) mit $Sn + HCl$. Sehr unbeständig. — 1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthochinolin, F. 45°. — Chlorhydrat. Aus A. derbe Prismen, F. 260° unter Zers. — 1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro- α -naphthochinolin. Kp_{8-10} 192—193°. — 1,2,3,4-Tetrahydro- β -naphthochinolinechlorhydrat. Blättchen, F. 231°. — 2,2'-Dioxydi- α -naphthylmethan. Aus Eg. Nadeln, F. 199,5—200°. — 1-Methyl-2-naphthol. Aus W. haarförmige Nadeln, F. 110°. — 1-Methyl-2-naphthylamin. Aus vorstehender Verb. mit $CaCl_2, NH_3$ bei 270° (8 Stdn.). Aus PAe. derbe Prismen, F. 50—51°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 740—47. Mai. [18/3.] Leeds, Univ.)

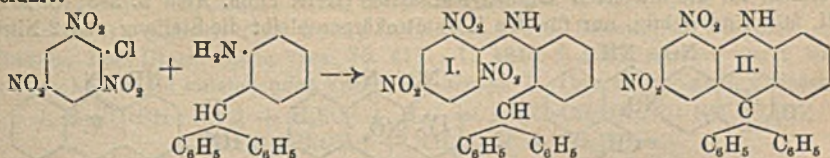
SONN.

F. Kehrman, M. Ramm und Ch. Schmajewski, *Neue Synthese von Carbazin-Farbstoffen*. III. Mitteilung über farbige Derivate des Triphenylmethans. (II. Mitt. Helv. chim. Acta 2. 379; C. 1919. III. 562.) Pikryl-o-aminophenol läßt sich nach TURPIN (Journ. Chem. Soc. London 59. 714; C. 91. II. 747) in Ggw. alkal. wirkender Stoffe in 1,3-Dinitrophenazoxin überführen:



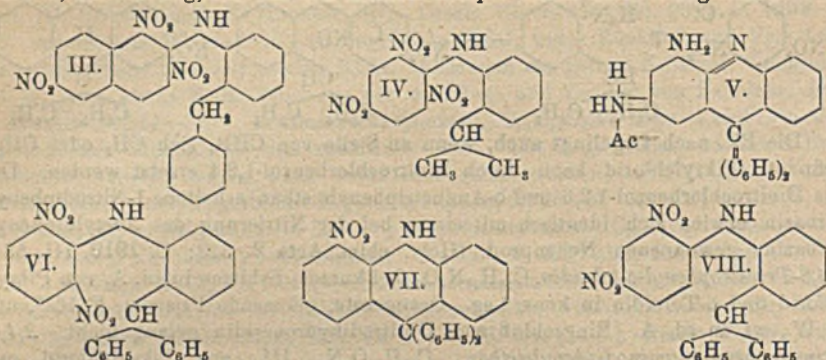
Vf. versuchten, die Synthese auf solche Aminoverbb. zu übertragen, die anstatt

OH Reste wie CH_3 , CH_2R , CHR_2 enthalten. Folgende Synthesen wurden durchgeführt:



Die Rk. nach I. gelingt auch, wenn an Stelle von CHR_2 sich CH_3 oder CH_2R befindet. Pikrylchlorid kann durch Dinitrochlorbenzol-1,2,4 ersetzt werden. Das aus Dinitrochlorbenzol-1,2,6 und o-Aminotriphenylmethan erhaltene 1-Nitrodiphenylcarbazin erwies sich identisch mit einem bei der Nitrierung des Acetyldiphenylcarbazins gewonnenen Nebenprod. (Helv. chim. Acta 2. 318; C. 1919. III. 534.) 2,4,6-Trinitrophenyl-o-toluidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$, bei kurzem Erhitzen in sd. A. von Pikrylchlorid und o-Toluidin in konz. Lsg. Orangerote, glänzende Prismen, F. 164° , unl. in W., wl. in sd. A. Ringschluß zum Dinitrodihydroacridin gelang nicht. 2,4,6-Trinitrophenyl-o-aminodiphenylmethan, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$, III. aus Pikrylchlorid und o-Aminodiphenylmethan beim Kochen der konz. Lsg. in A.; orangegelbe, blättrige Krystalle, F. 140° . 2,4,6-Trinitrophenyl-o-cumidin IV. aus Pikrylchlorid und o-Cumidin, orangerote, körnige Masse, F. unscharf, vielleicht infolge Unreinheit des o-Cumidins (vgl. CONSTAM und GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1161) Salpetrige Säure ließ sich aus dieser und der vorigen Verb. nicht abspalten. 2,4,6-Trinitrophenyl-o-aminotriphenylmethan I, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$, aus Pikrylchlorid und o-Aminotriphenylmethan in sd. A.; orangerote Krystallkörner, aus A. + Bzl. F. 180° unl. in W., wl. in A., ll. Bzl.; gibt in h. A. mit konz. KOH tief dunkelbraune, fast schwarze, glänzende Prismen einer K-Verb. 2,4-Dinitrodiphenylcarbazin, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2$, II. Beim Erhitzen der K-Verb. mit Chinolin bis zum beginnenden Sieden. Farbumschlag von Dunkelbraunrot in Bräunlichgelb, Rk. dann beendet. Erkalte Lsg. wird in verd. H_2SO_4 eingerührt, Nd. mit verd. H_2SO_4 und W. gewaschen. Aus Bzl. dann A. + Bzl. orangegelbe, prismatische Krystalle, F. 232° unl. in W., wl. in A., ll. in h. Bzl.; in A. mit etwas Lauge intensiv weinrote Färbung. — Diamino-2,4-diphenylcarbazin, ein Sn-Doppelsalz der Base kristallisiert in farblosen Blättern beim Erwärmen von II, mit SnCl_2 , konz. HCl und viel A. bei Ggw. von etwas Sn bis zur Entfärbung und Abdestillieren des A. Salze des 4-Aminodiphenylcarbaziniums-2 V., aus dem Zinndoppelsalz in konz. A.-Lsg. mit konz. wss. FeCl_3 , Versetzen mit doppeltem Volumen W. und gleichem gesättigter NaCl-Lsg., man läßt stehen, bis die Fl. über dem Nd. hellgelb. Nd., Cblorid des Farbstoffes, mit sd. W. ausgezogen, auf Zusatz von etwas HCl beim Erkalten fast schwarze Nadeln, wl. in k., leichter in h. W. braunrot; l. in konz. H_2SO_4 dunkelblau, mit W. rotviolette Flocken; gelbes Acetylderiv. mit Essigsäureanhydrid. Chloroplatinat, $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_2)_2 + \text{PtCl}_4$, dunkelschokoladenfarbene in W. unl. Krystalle. — Dunkelbraunes, wl. Perchlorat. 2,6-Dinitrophenyl-o-aminotriphenylmethan, $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$, IV. aus Dinitrochlorbenzol-1,2,6 und o-Aminotriphenylmethan, beim Erhitzen mit etwas Toluol mehrere Stdn. zum gelinden Sieden, gelbe Nadeln, aus A., F. 175° ; geht beim Erhitzen von $210-230^\circ$ in $\frac{1}{2}$ Stde. über in Nitro-4-diphenylcarbazin, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, VII. beim Lösen der Schmelze in Bzl., Füllen eines Nebenprod. mit PAe., Verdunsten der Lsg. aus A. + Bzl. dunkelrote, körnige Krystalle, F. $216-217^\circ$, unl. in W., l. in A. und Bzl. orangerot. Mit Lauge in A. keine Farbänderung, also keine Nitronatb. Mit SnCl_2 , Sn, HCl farbloses, in W. wl. Zinndoppelsalz. — Da das Nitroderiv. identisch ist mit dem Nebenprod. bei der Nitrierung des Acetyldiphenylcarbazins, kann das Hauptprod. F. 300° (Helv. chim. Acta 2. 318; C. 1919. III. 534) nur das 2-Deriv. sein, da es mit Lauge in A. ein Nitronat bildet und durch

Red. und folgende Oxydation Diphenylcarbazin gibt. Die früheren provisorischen Formeln für die nitrierten Diphenylcarbazine (Helv. chim. Acta 2. 393; C. 1919. III. 563) sind richtig, nur für den Hexanitrokörper bleibt die Stellung von 2 Nitro-



gruppen noch hypothetisch. — 2,4-Dinitrophenyl-o-aminotriphenylmethan, $C_{21}H_{17}O_4N_3$, VIII, aus 1,2,4-Dinitrophenyl-aminotriphenylmethan in sd. A., gelbe, blättrige Krystalle, F. 191°. Darst. des Carbazinderiv. daraus gelang nicht. (Helv. chim. Acta 4. 538—46. 1/7. [8/5]. Lausanne, org. Lab. d. Univ.) BERNAY.

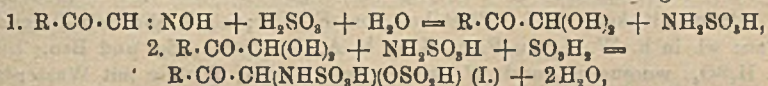
Heinrich Biltz und Lisbeth Herrmann, *Acidität der Wasserstoffatome in der Harnsäure*. Die Messung der Dissoziationskonstanten bei methylierten Harnsäuren ergab, daß die Ionisationsfähigkeit der Harnsäurewasserstoffatome durch sonst in der Molekel vorhandene Methylene nicht wesentlich beeinflußt wird. Das in Stellung 3 stehende H-Atom ist am stärksten sauer. Durch seinen Ersatz durch Metalle leiten sich die sauren Salze der Harnsäure ab. Ihm folgt der in 9 stehende H. Durch Ersatz dieser beiden H-Atome entstehen die neutralen Salze. Viel schwächer sind die H-Atome in 1 u. 7. Ihre Acidität ist etwa gleich; anscheinend ist das in 7 stehende am allerschwächsten. — Zur Messung der H-Konz. wählten Vf. das colorimetrische Verf. (vgl. SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. 21. 131; C. 1909. II. 1577). Als Vergleichslegg. wurden „Phosphatgemische“ und Gemische von Na-Citratlg. und HCl, bezw. NaOH verwandt. — Die Harnsäure verhält sich wie ein binärer Elektrolyt. — Vf. fassen ihre Erfahrungen über die Alkylierung der Harnsäure zusammen. — Zusammenstellung aller p_H -Werte bei einem Lösungswasser $p_H = 5,68$; der α - und K -Werte der Harnsäuren.

	Phosphat 1	Phosphat 2	Citrat	Mittel	α	K
Harnsäuren	4,66	4,62	4,71	4,66	0,055	13×10^{-3}
1-3-7	4,96	4,96	4,98	4,97	0,027	2,9
1-3-9	5,63	5,64	5,64	5,64	0,006	0,13
1-7-9	4,72	4,70	4,72	4,71	0,049	10
3-7-9	5,59	5,57	5,61	5,59	0,006	0,17
1-3	5,06	5,06	5,11	5,08	0,021	1,8
1-7	(4,72)	4,80	4,83	4,81	0,039	6,2
1-9	(4,66)	4,74	4,80	4,77	0,042	7,3
3-7	4,88	4,92	4,92	4,91	0,031	3,2
3-9	5,54	5,54	5,54	5,54	0,007	0,21
7-9	(4,66)	4,74	4,78	4,76	0,043	7,9
1	4,84	4,88	4,89	4,87	0,034	4,7
3	4,84	4,84	4,96	4,88	0,033	4,5
7	(4,54)	4,66	4,70	4,68	0,052	11,5
9	4,54	4,55	4,52	4,54	0,072	22

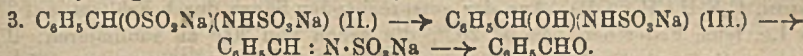
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1676—94. 1/7. [2/5.] Breslau, Univ.)

SONN.

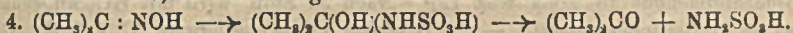
C. Gastaldi, *Über Pyrazin*. Vf. beweist, daß bei Einw. von NaHSO_3 auf *Isonitrosoaceton*, $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{NOH}$, u. *Isonitrosoacetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{NOH}$, nicht 3 Mol. Sulfite reagieren (vgl. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2539 und PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4131; C. 1913. I. 294), sondern nur 2 Mol., u. zwar haben die entstehenden Verb. die Konst. I. Ihre B. erfolgt in 2 Phasen:



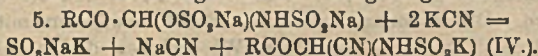
was durch die glatte Verseifung derselben zu den entsprechenden substituierten Glyoxalen bewiesen wird. Die entsprechende Formel (II.) ist auch der Bisulfatverb. des Benzaldehyds zuzuschreiben. Denn die bei der Spaltung derselben als Zwischenprod. anzunehmende *Oxybenzylaminosulfosäure* (III.) liefert ebenfalls leicht Benzaldehyd (vgl. KRAFT u. BOURGEOIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 475):



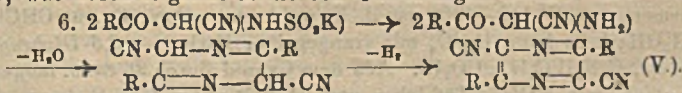
Analog wäre die Einw. von H_2SO_3 auf *Acetonoxim* (vgl. SCHMIDT, Journ. f. prakt. Ch. 44. 518) im Sinne folgender Formeln zu erklären:



Eine weitere Stütze für die Formulierung dieser Bisulfatverb. liefert ihr Verh. gegen KCN, mit dem sie nach folgender Gleichung reagieren:

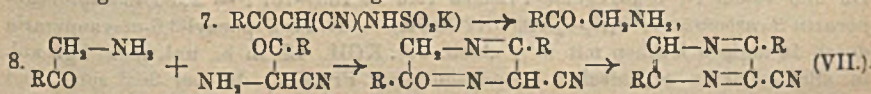


Bei der Hydrolyse mit HCl gehen diese Cyanverb. (IV.) in Deriv. des Pyrazins über, was durch folgende Reihe von Umsetzungen erklärt wird:

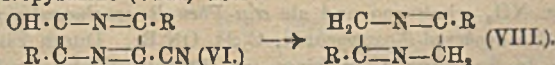


Die Verb. vom Typus V. gehen bei alkal. Verseifung nicht in die entsprechenden Dicarbonsäuren über, sondern es wird eine CN-Gruppe durch OH ersetzt, und es resultieren Verb. vom Typ VI.

Die Hydrolyse der Verb. (IV.) verläuft aber nicht einheitlich nach der Gleichung 6, sondern führt auch zu Prodd. von der Formel VII., die gemäß den Gleichungen 7. und 8. entstanden gedacht werden können:



Alle diese Verb. (V.–VII.) gehen durch Red. mit HJ und rotem P in disubstituierte Dihydropyrazine (VIII.) über:



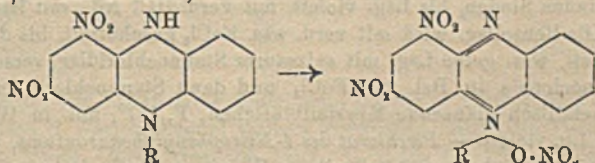
Experimenteller Teil. *Bisulfatverb. des Isonitrosoacetons*, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OSO}_3\text{Na})(\text{NHSO}_3\text{Na})$. Man behandelt 5 g *Isonitrosoaceton* mit 50 ccm 40% ig. mit SO_2 gesättigter NaHSO_3 -Lsg. Nach 12 Stdn. fügt man 1 ccm Eg. u. 200 ccm A. hinzu, wobei sich ein dickes Öl abscheidet, das langsam in eine Krystallmasse übergeht. Durch Lösen in 80 ccm W. und Zusatz von 80 ccm A. wird der Überschuß von NaHSO_3 abgeschieden und die Bisulfatverb. durch Zusatz weiteren A. in seidenartigen Prismen, die Krystallw. enthalten, das an der Luft langsam abgegeben wird. — *Bisulfatverb. des Isonitrosoacetophenons*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{OSO}_3\text{Na})(\text{NHSO}_3\text{Na})$. Darat. wie bei der Acetonverb. Krystallwasserhaltige Prismen. Die von PINNER

bei Anwendung nicht ganz reinen NaHSO_2 erhaltene *Phenylbenzoylglyoxalin-N-sulfosäure* (Formel nebenstehend) konnte vom Vf. nicht erhalten werden. — *2,5-Dimethyl 3,6-dicyanpyrazin*, $\text{C}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CN})_2$. Aus der Natriumbisulfiterb. des Isonitrosoacetons und KCN in wss. Lsg. und nachheriger Veräufung mit verd., dann mit konz. HCl. Blättchen vom F. 207°; sie sublimieren bereits von 180° an; wl. in h. W., Lg. u. PAe., ll. in h. A., in Aceton, Eg. und Bzn.; l. in k. konz. H_2SO_4 . woraus es durch W. wieder gefällt wird; flüchtig mit Wasserdampf. — *2,5-Dimethyl-6-oxypyrazin-3-carbonsäure*, $\text{C}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{COOH}$. Aus voriger Verb. durch 24 stdg. Kochen mit 15% KOH. Kleine Prismen aus A. oder W. vom F. 270° unter CO_2 -Abspaltung, l. in h. W., A., Eg., unl. in Ä., Lg. u. CHCl_3 . Die wss. Lsg. zeigt gegen Lackmus und Methylorange saure Rk. — *Natriumsalz*, $\text{C}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_2(\text{ONa})(\text{COONa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen aus verd. A. — *2,5-Dimethyl-6-oxypyrazin*, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$. Aus der entsprechenden Säure durch Erhitzen auf 270°. Aus Lg. feine Federn vom F. 207°, die schon von 200° an sublimieren, ll. in W., A. u. Eg., swl. in Bzn. u. Lg. — *ω-Cyanacetophenon-ω-sulfaminsaures Kalium*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCH}(\text{CN})(\text{NHSO}_2\text{K})$. Durch Einw. von KCN auf die Bisulfiterb. des Isonitrosoacetophenons in konz. wss. Lsg. Nach 24 Stdn wird mit HCl angesäuert, wobei es in Blättchen ausfällt — *2,5-Diphenyl 3,6-dicyanpyrazin*, $\text{C}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CN})_2$. Durch Kochen voriger Verb. mit konz. HCl, bis die farblosen Blättchen in orangefarbene Flocken übergegangen sind, die aus diesem Prod. und *2,5-Diphenyl-3-cyanpyrazin* bestehen. Die Trennung geschieht durch Erwärmen mit A., worin die Dicyanverb. swl. ist. Durch 2—3-maliges Wiederholen dieser Behandlung erhält man sie aus A. in gezähnten Nadeln vom F. 202°. L. in w. Aceton, Bzn., wl. in Lg., Eg. und CH_2OH . — *2,5-Diphenyl-3-cyanpyrazin*, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CN})$. Aus A. lange Prismen vom F. 119—120°, ist ll. in w. Aceton, Bzn., Eg. u. CHCl_3 ; wl. in Lg. u. CH_2OH ; l. in konz. H_2SO_4 mit orangefarbener Farbe. — *2,5-Diphenylpyrazin-3-carbonsäure*, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{H})$. Aus dem Cyanid durch 36 Stdn. langes Kochen mit 15% alkoh. wss. KOH. Täfelchen vom F. 197° unter Zers., l. in w. A. u. Eg., unl. in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *2,5-Diphenylpyrazin*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Aus der Carbonsäure durch Erhitzen über ihren F. Aus *2,5-Diphenyl 3,6-dihydropyrazin* und Br in Eg. Es wird weniger als die theoretisch erforderliche Br-Menge gebraucht. — *2,5-Diphenyl-3,6-dihydropyrazin*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Aus der 3-Cyanverb. oder 3,6-Dicyanverb. durch 2 stdg. Erhitzen auf 150—160° mit HJ und rotem P; orangefarbene Prismen vom F. 166—167°. — *2,5-Diphenyl-6-oxypyrazin-3-carbonsäure*, $\text{C}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})(\text{COOH})$. Aus *2,5-Diphenyl-3,6-dicyanpyrazin* durch 10-tägiges Kochen mit 15% alkoh. wss. KOH. Ll. in h., unl. in k. Eg., unl. in allen anderen organischen Lösungsmitteln. Prismen, die bei 263° schm. und dabei unter CO_2 -Entw. übergehen in *2,5-Diphenyl-3-oxypyrazin*, $\text{C}_4\text{HN}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})$. Prismen vom F. 284°, l. in Eg. u. Pyridin. Ist identisch mit dem von PINNER aus *Phenylglyoxal* u. NH_2 erhaltenen und als *α,μ-Phenylbenzoylglyoxalin* angesprochenen Prod. — *Brom-2,5-diphenyl-3-oxypyrazin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Br}$. Durch Einw. von Br auf die vorige Verb. in Eg. Aus A. in feinen, zu Bündeln vereinigten Nadelchen vom F. 245°. Ll. in w. NaOH, aus der es durch Säuren unverändert wieder abgetrennt wird.

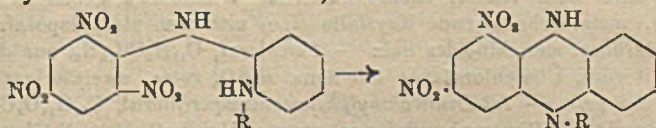
Das von JAPP u. KNORR (Journ. Chem. Soc. London 87. 703; C. 1905. II. 236) durch Einw. von gasförmiger HCl auf *Mandelsäurenitril* erhaltene und als *3-Keto-2,5-diphenyl-3,4-dihydropyrazin* bezeichnete Prod. ist identisch mit dem *2,5-Diphenyl-3-oxypyrazin*. Der von ENGLER u. HASSENKAMP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2242) durch direkte Methylierung aus *2,5-Diphenyl-3-oxypyrazin* erhaltene Ä. ist keine O-Methyl-, sondern eine N-Methylverb., da sie identisch ist mit dem durch Einw. von NH_2CH_3 auf *Phenylglyoxal* oder besser auf die Bisulfiterb. des Isonitroso-

acetophenons erhaltene *N*-Methyl-2,5-diphenyl-3-oxypyrazins, $C_{16}N_2O(C_6H_5)_2(CH_3)$. (Gazz. chim. ital. 51. I. 233—55. Mai. Turin, Univ.-Lab.) OHLE.

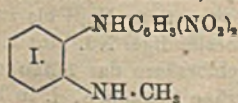
F. Kehrman und Iwan Effront, *Über Nitroderivate des Phenazoniums*. Solche entstehen leicht bei der Einw. von HNO_3 oder $FeCl_3$ auf die Nitroderiv. der Alkyl-, bezw. Aryldihydrophenazine (KEHRMANN u. MESSINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2372; C. 93. II. 1003) z. B.:



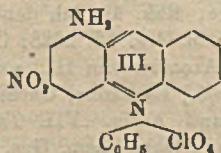
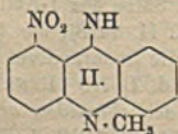
Die in W. ll. Nitrate und besonders die in W. wl. Perchlorate krystallisieren gut. Ihre Farbe variiert zwischen Citronengelb und Orangerot. Sie sind zum Teil starke Oxydationsmittel, die A. zu Aldehyd oxydieren und durch HJ, die menschliche Haut, Filtrierpapier etc. zu den meist violett gefärbten Leukokörpern reduziert werden. Einige Nitroderiv. von Alkyldihydrophenazinen wurden aus Pikrylchlorid und monoalkylierten o-Diaminen erhalten, z. B.:



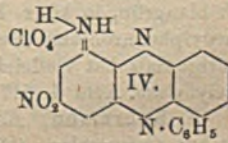
Es sind rotviolette bis blaue, wl. Verbb., die als substituierte Nitro o-diamine so intensive Farbe besitzen. Die Azoniumverbb. daraus sind meist gelb, durch gelinde Red. werden sie wieder regeneriert, verhalten sich also wie Leukoverbb. Es wird auf die Analogie zwischen dem blauen Indanthren und seinem gelben Oxydationsprod., sowie dem blauen Indigo und dessen gelben 2H-Atome ärmeren Oxydationsprod. (KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3642; C. 1909 II. 1654) verwiesen. Beim Ersatz von Pikrylchlorid durch Dinitrochlorbenzol-1,2,6 wurden einige 1-Mononitroderiv. erhalten, während der Ringschluß beim 1,2,4 Dinitrohalogenbenzol nicht



glatt durchführbar war. — 2,6-Dinitrophenylmethyl-o-phenylendiamin, $C_{11}H_{11}O_4N_4$ (I), aus gleichen Mol. Methyl-o-phenylendiamin, 1,2,6-Dinitrobenzol u. Na-Acetat in sd. A. und Erwärmen einige Tage auf 40—50°. Rot-



resp.

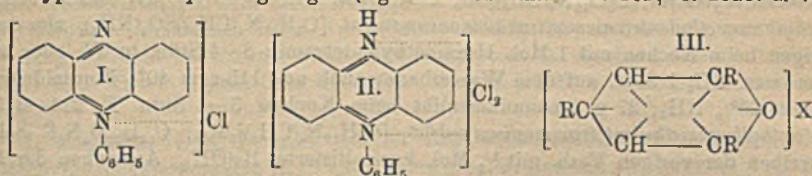


braune, feine Nadeln mit schwach grünlichem Metallglanz, F. 168° aus A., Lsgg. orange, unl. in W., gut l. in h. A., Bzl., Ä. — 1-Nitromethyl-dihydrophenazin, $C_{12}H_{11}O_2N_3$ (II.), aus I. beim Erhitzen in konz. A. mit 1—1½ Mol. NaOH zum gelinden Sieden. Lsg. wird schnell grün, in einigen Min. tief dunkelblau. Bei Zusatz des halben Volumens W. Krystalle mit verd. A. gewaschen, aus Lg. glänzende, dunkelviolette Nadeln, F. 140°, ll. in A., Bzl., h. PAe., Lsg. in PAe. mehr rotviolett, in A. und Bzl. mehr bläulich violett. — Perchlorat des 1-Nitromethyl-phenazoniums, $C_{11}H_{10}O_6N_3Cl$, aus II. in wenig Eg. fällt konz. wss. $FeCl_3$ ein gelbes Ferridoppelsalz, wird in W. gelöst und 25% Überchlorsäure zugegeben; l. in w. W. grünstichig gelb, in konz. H_2SO_4 orange (zweisäuriges Salz), durch Verd. mit

W. grünlichgelb (einsäuriges Salz). — *2,6-Dinitrophenylphenyl-o-phenylendiamin*, aus gleichen Mol. Dinitrochlorbenzol-1,2,6, o-Aminodiphenylamin und Na-Acetat beim Erhitzen in konz. A.-Lsg. mehrere Stdn. nahe zum Sieden. Dunkelrotes, schweres Öl auf Zusatz von etwas HCl und dann vorsichtig W. Durch Abdekantieren unveränderte Ausgangsverb. entfernt, kristallisiert nicht, beim Erkalten lackartig. — *1-Nitrophenyldihydrophenazin*, $C_{18}H_{13}O_2N_3$, beim Erhitzen mit etwas Chinolin kurze Zeit zum gelinden Sieden, bis Lsg. violett, mit verd. HCl Nd., mit Bzl. erschöpfend extrahiert. Die Benzollsg. wird mit verd. wss. FeCl₃ geschüttelt, bis die blauviolette Farbe rotviolett, wss. gelbe Lsg. mit salzsaurer Stannoehloridlsg. versetzt, flockiger, blauer Nd., nochmals in Bzl. mit FeCl₃ und dann Stannoehlorid behandelt, aus Lg. violett-metallisch glänzende Krystallblättchen, F. 181°, unl. in W., ll. in A. u. Bzl. blau, in Lg. violett. — *Perchlorat des 1-Nitrophenylphenazoniums*, $C_{18}H_{13}ClO_3N_3$, Darst. wie bei der Methylverb., hellgelb, in W. citronengelb, in konz. H₂SO₄ orangefarben. — *Dinitro-1,3-phenyldihydrophenazin*, $C_{18}H_{13}O_2N_4$, dunkelviolette, glänzende Krystalle aus Essigäther, F. 230°; andere Aryl- und Alkylverb. vgl. I. c. — *1,3-Dinitromethylphenazoniumnitrat*, bei tropfenweisem Zusatz von konz. HNO₃ zu 1,3-Dinitromethyldihydrophenazin in wenig Eg.; gelbbraune Lsg. mit W. verd. und NaNO₃ ausgesalzen. Orange gelbe Nadeln, die Lsgg. werden durch Filtrierpapier, die Haut unter Red. violett, ebenso durch A. Dichromate geben in der Wärme rotviolette, metallisch glänzende Krystalle eines nitrierten Methylaposafranins; mit KJ dunkelgrünes, merichinoides Salz. — *Perchlorat*, $C_{18}H_{13}ClO_3N_4$, aus der Lsg. des Nitrats mit verd. Überchlorsäure; mit konz. H₂SO₄ rotes, zweisäuriges Salz, beim Verd. mit Eis gelb. — *1,3-Dinitroäthylphenazoniumperchlorat*, $C_{18}H_{15}O_3ClN_4$, analog der Methylverb. *1,3-Dinitrophenylphenazoniumperchlorat*, $C_{18}H_{13}O_3N_4Cl$, aus Dinitrophenyldihydrophenazin über das Nitrat wie vorher; ziegelrot; A. etc. reduzieren zum violetten Dihydroazin; l. in konz. H₂SO₄ rot, Lsg. des einsäurigen Salzes gelb. — *1,3,7-Trinitrophenyldihydrophenazin*, als Na-Salz nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2623; C. 1911. II. 1458 beim Lösen in h. verd. A., Zusatz einiger Tropfen NaOH. Filtrieren u. warm mit Eg. neutralisieren. Bronzeglänzende, fast schwarze Flitter. — *Perchlorat*, $C_{18}H_{13}O_4N_3Cl$, gelbbraune Nadeln, Darst. über das Nitrat, l. in konz. H₂SO₄ tiefrotbraun, in verd. gelb. — *Nitroaminophenyldihydrophenazin*, aus den entsprechenden Dinitroderiv. in sd. A. mit gepulvertem Na₂S bis zur blauen Lsg., dann bei 50–60° unter zeitweiliger Zugabe von etwas Na₂S bis zur rötlichvioletten Färbung. Mit W. und etwas verd. Eg. unbeständiger Nd. gibt mit wss. FeCl₃-Lsg. grasgrüne Lsg. Daraus fällt verd. Überchlorsäure das *1-Amino-3-nitrophenylphenazoniumperchlorat*, $C_{18}H_{13}O_3N_4Cl$, dunkelgrüne Schuppen, l. in h. W. blaugrün, in konz. H₂SO₄ orange; Rkk. ähnlich denen der Salze des 1-Aminophenylphenazoniums (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2623; C. 1911. II. 1458); das einsäurige Salz hat vielleicht nicht die Azoniumform III., sondern die Imoniumform IV. (Helv. chim. Acta 4. 517–26. 1/7. [8/5.] Lausanne, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

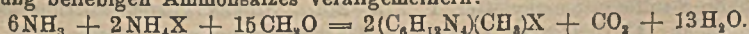
F. Kehrman, Konstitution und Farbe. VII. Theorie der chinoiden organischen Oniumsalze. (IV. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 468; C. 1918. I. 730) Die Formulierung der Oniumkörper der WERNERSchen Theorie anzupassen, ist unter Verzicht auf die Chinontheorie nicht möglich. Ein prinzipieller Gegensatz zwischen beiden besteht nicht, vielmehr ist es erstrebenswert, sie zu kombinieren. (Vgl. LIEBIGS Ann. 372. 316; C. 1910. I. 1927.) Überträgt man die WERNERSche Theorie auf das Salz eines chinoiden Farbstoffs, z. B. das *Chlorid des Phenylphenazoniums*, so kann man, ohne an der chinoiden Atomgruppierung des Azoniumkomplexes etwas zu ändern, die Formeln gemäß I. für ein einsäuriges und II. für ein zweisäuriges Salz schreiben. Dabei gibt der die Stelle des Ammoniumstickstoffs einnehmende Azoniumstickstoff die Haftstelle für das Halogen ab. Die Klammern sind ganz gut entbehrlich. Daß es notwendig ist, die verschiedenen

Funktionen der basischen Haftstellen komplizierter Farbstoffmolekeln in prägnanter Weise durch chinoide oder ähnliche Formeln zum Ausdruck zu bringen, wird an zwei typischen Beispielen gezeigt. (Vgl. LIEBIGS Ann. 414. 162; C. 1918. I. 732.)



Formeln, wie die von FIERZ (Helv. chim. Acta 1. 210; C. 1919. I. 371) G. v. GEORGIEVICIS (Lehrbuch d. Farbenchemie) werden verworfen, auch die Formeln H. KAUFMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1422; C. 1919. III. 953) geben keine befriedigende Erklärung. Die von DILTHEY für die Pyryliumsalze vorgeschlagene Formel III. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 261; C. 1920. I. 738) ist keinesfalls auf die Azine, Azoxine, Thiazine usw. übertragbar. (Helv. chim. Acta 4. 527—37. 1/7. [8/5.] Lausanne, Org. Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

Friedrich L. Hahn und H. Walter, *Zur Kenntnis des Hexamethylentetramins*. I. Ebenso wie Hexamethylentetramin 1 Mol. Halogenalkyl (WOHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1843) Dimethylsulfat, Methylnitrat und Methylrhodanat (K. H. SCHMITZ, D. R. P. 266788; C. 1913. II. 1784) anlagern kann, geben auch die Ester des Äthyl-, n- und i-Propyl-, Allyl- und Benzylalkohols, sowie die Ester anderer Säuren, vor allem die der Arylsulfosäuren (FÖLDI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1836; C. 1920. III. 915) quartäre Salze. Da sich die Additionsprod., wie die der Halogenalkyle zu primären Aminen (DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 292; C. 97. I. 539) oder zu Alkoholen, bezw. Ketonen (MANNICH und HAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1542; C. 1911. II. 1542) aufspalten lassen, ist ein vielleicht oft wertvoller Weg gefunden, die Gruppe $> \text{CH}(\text{OH})$ in $\text{CH}(\text{NH}_2)$ oder $> \text{C}:\text{O}$ überzuführen. Leicht erfolgt auch Rk. mit den Estern der Pikrinsäure zu Anlagerungsprod., die auch bei der Einw. von Pikrinsäure auf das Anlagerungsprod. eines beliebigen Methyl- oder Äthylesters entstehen, ein Beweis, daß allen Methyl- (bezw. Äthyl-) Verb. dieselbe Base zugrunde liegt. Auch die Perchlorate sind zur Kennzeichnung der beiden Reihen verwendbar. — Methylrhodanat reagiert sehr schnell und vollständig, Methylsenföl so gut wie gar nicht. Mit Dimethylsulfat erfolgt B. von methylschwefelsaurem Salz des Methylhexamethylentetrammoniums unter Rk. nur einer Estergruppe. Ein Vers., auch die zweite Estergruppe durch Kochen mit Hexamethylentetramin in Rk. zu bringen, führte zu dem Doppelsalz: $[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4) \cdot (\text{CH}_2)_2\text{SO}_4\text{NH}_4]$, auch aus dem methylschwefelsauren Salz mit NH_3 erhältlich; es bildet sich auch beim Kochen einer Lsg. von Ammonsulfat, NH_3 und Formaldehyd in geeigneten Mengen (vgl. D. R. P. 266788 l. c., ist dort aber fälschlich als Sulfat des Methylhexamethylentetrammoniums beschrieben). Die Rk. läßt sich bei Verwendung beliebigen Ammonsalzes verallgemeinern:

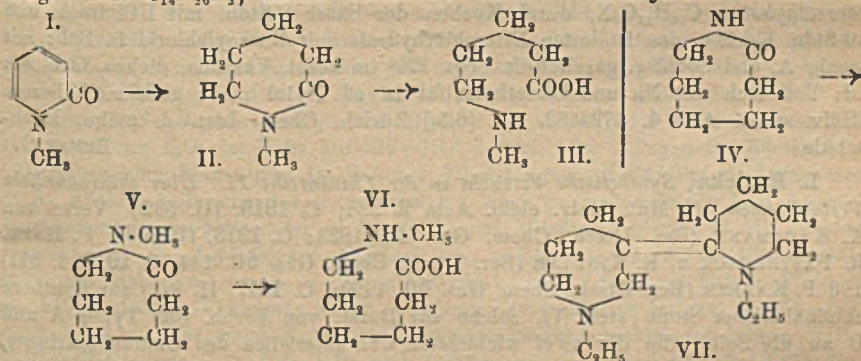


Aus dem Ammoniumdoppelsalz erhält man mit der berechneten Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das n. Sulfat. Über den Benzolsulfonsäureester wurde aus Allylalkohol Acrolein und Allylamin hergestellt, um die Verwendbarkeit der Additionsprod. für Synthesen festzustellen. Chlor-, brom-, jod-, essigsäures Methyl u. Äthyl lagern sich im Verhältnis 1:1 an (vgl. LOQUIN, Bull. Soc. Chim. de France 23. 661; C. 1900. II. 667, JACOBS und HEIDELBERGER, Journ. Biol. Chem. 21. 465; C. 1915. II. 700) zu $\text{Cl}[(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3]$ in den Verb. ist das gesamte Halogen ionisiert. — Hexamethylentetramin wurde stets in Chlf. gelöst (1 g in 10 ccm) und zu der Lsg. die zweite Komponente, ev. in Chlf. zugegeben, die ausfallenden Salze mit Chlf.

u. Ä. gewaschen; sämtlich ll. in W., l. in h., wl. in k. A., so daß dieser häufig als Krystallisationsmittel diente, sonst swl. oder unl. — *Methylhexamethylentetramoniummethylsulfat*, $[C_6H_{12}N_4(CH_3)]SO_4 \cdot CH_3$, $C_8H_{18}O_4N_4S$ mit Dimethylsulfat. F. 158°. *Methylhexamethylentetramoniumammoniumsulfat*, $[C_6H_{12}N_4(CH_3)]SO_4(NH_4)$, aus dem vorigen beim Kochen mit 1 Mol. Hexamethylentetramin 3–4 Stdn. in W. oder mit konz. wss. NH_3 1 Stde. auf dem Wasserbade; auch aus 115 ccm 40% Formaldehyd, 40 ccm 25% NH_3 , 27 g Ammoniumsulfat beim Kochen 3–4 Stdn. F. 214–215°. *Bis(methylhexamethylentetramonium)sulfat*, $[C_6H_{12}N_4(CH_3)]_2SO_4$, $C_{14}H_{30}O_4N_8S$ beim Verreiben der vorigen Verb. mit $\frac{1}{2}$ Mol. krystallisiertes $Ba(OH)_2$, Ausziehen der im Vakuum getrockneten Masse mit A. F. 212°, sehr hygroskopisch. *Äthylhexamethylentetramoniumäthylsulfat*, $[C_6H_{12}N_4(C_2H_5)]SO_4 \cdot C_2H_5$, $C_{10}H_{22}O_4N_4S$, mit Diäthylsulfat, F. 114–115°. — *Methylhexamethylentetramoniumnitrat*, $C_6H_{12}N_4O_8[C_6H_{12}N_4 \cdot (CH_3)] \cdot NO_3$, mit Methylnitrat. F. 201–202° u. Zers. — *Äthylhexamethylentetramoniumnitrat*, $C_8H_{17}O_8N_5$, F. 137°, aus CH_3OH . *Methylhexamethylentetramoniumpikrat*, $[C_6H_{12}N_4(CH_3)]O \cdot C_6H_9(NO_2)_3$, $C_{13}H_{17}O_7N_7$. Aus einem beliebigen Salz des Methylhexamethylentetramoniums in W. oder verd. A. mit Pikrinsäure in A.; aus Trinitroanisol u. Hexamethylentetramin; beim Erwärmen von Hexamethylentetraminpicrat mit 40% Formaldehyd. Orangegelbe Krystalle F. 204°. *Methylhexamethylentetramoniumchlorid*, $C_7H_{13}N_4Cl$, aus 1,5 Mol. 40% Formaldehyd, 0,6 Mol. 25% NH_3 u. 0,2 Mol. Salmiak bei 7–8 Stdn. Kochen. F. 186°, sl. in W. u. A. — *Äthylhexamethylentetramoniumpikrat*, $C_4H_{10}O_7N_7$, aus Trinitrophenol oder den Salzen des Äthylhexamethylentetramoniums. Schwefelgelbe Krystalle F. 173–173,5°, ist mit dem Pikrat des Hexamethylentetrammins, F. 174°, leicht zu verwechseln. — *Methylhexamethylentetramoniumperchlorat*, $C_7H_{13}O_4N_4Cl$, Perlmutterglänzende Schuppen, F. 204°, bei raschem Erhitzen auf 300° Verpuffung. — *Äthylhexamethylentetramoniumperchlorat*, $C_8H_{17}O_4N_4Cl$, F. 141–142°. — Borsäuretrimethylester, Benzoesäure-, Salicylsäure-, o-, m-, p-Chlorbenzoesäure-, m-Nitro- u. Trinitrobenzoesäuremethylester u. Methylformiat gaben mit Hexamethylentetramin keinen Nd. — Mit *chloroessigsäurem Methyl* Nadeln, $C_6H_{17}O_2N_4Cl$, F. 143°, zers. mit A. zu Glykollmethylesterchlorhydrat. — Mit *chloroessigsäurem Äthyl*, Verb. F. 198°, $C_{10}H_{19}O_2N_4Cl$, Rk. mit A. analog. — Mit *bromoessigsäurem Methyl* weiße Krystalle F. 130°, $C_6H_{17}O_2N_4Br$. Mit *bromoessigsäurem Methyl*, $C_{10}H_{19}O_2N_4Br$, F. 172°. — Mit *jodessigsäurem Methyl* weiße Krystalle, $C_6H_{17}O_2N_4J$, F. 142°. — Mit *jodessigsäurem Äthyl* weißes Krystallpulver, $C_{10}H_{19}O_2N_4J$, F. 169°. — Mit *dichloroessigsäurem Methyl* kein Nd. Mit *trichloroessigsäurem Methyl* glasglänzende Tafeln, F. 142°, $(C_{10}H_{17}O_2N_4Cl)_2OCl$, gibt schwefelgelbes Pikrat, F. 167°, demnach keine Anlagerung an der Estergruppe. — *Methylhexamethylentetramoniumrhodanat*, $[C_6H_{12}N_4(CH_3)]SCN$, $C_6H_{15}N_3S$, mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung. — *Benzylhexamethylentetramoniumrhodanat*, $C_{14}H_{19}N_3S$, seidenglänzende Krystalle F. 172°. *Methylhexamethylentetramonium-p-toluolsulfonat*, $C_6H_{12}N_4(CH_3)SO_3C_6H_4CH_3$, $C_{14}H_{23}O_3N_4S$, mit Toluol-p-sulfosäuremethylester, F. 204 bis 205°. *Methylhexamethylentetramonium-β-naphthalinsulfonat*, $C_{17}H_{23}O_3N_4S$, mit Naphthalin-β-sulfosäuremethylester, F. 213–214. *Äthylhexamethylentetramoniumbenzolsulfonat*, $C_{14}H_{22}O_3N_4S$, F. 157°. *Benzolsulfosäure-n-propylester*, $C_9H_{12}O_3S$, aus n-Propylalkohol u. Benzolsulfochlorid in Ä. mit feingepulvertem Ätzkali unter Kühlung im Kältegemisch, schwach gelblich, geruchloses Öl, beginnt schon bei 100° sich zu zers. — Daraus *n-Propylhexamethylentetramoniumbenzolsulfonat*, $C_{16}H_{24}O_3N_4S$, F. 134°. — *i-Propylhexamethylentetramoniumbenzolsulfonat*, $C_{15}H_{24}O_3N_4S$, F. 131°. *Toluol-p-sulfosäure-n-propylester*, $C_{10}H_{14}O_3S$, wie oben. Farbloses dickfl. Öl, wird bei –20° noch nicht fest, auch nicht nach Dest. im Kathodenvakuum (Kp. 138°); über 150° Zers.; Rk. mit Hexamethylentetramin äußerst träge. — *Benzolsulfosäurebenzylester*, $C_{13}H_{12}O_3S$, weiße Krystallmasse, F. 59°, zers. sich allmählich unter Rotfärbung. *Benzylhexamethylentetramoniumbenzolsulfonat*,

$C_{15}H_{24}O_2N_4S$, F. 169°. *Allylhexamethylentetrammoniumbenzolsulfonat*, $C_{15}H_{22}O_2N_4S$, F. 130° aus Benzolsulfosäureallylester, dessen Darst. wie oben. *Acrolein* aus 34 g vorst. Sulfonats in 150 ccm 2-n. Sodalsg. im CO_2 -Strom, dabei dest. es mit den W.-Dämpfen. Ausbeute 54%. — *Allylaminchlorhydrat*, bei 4–5 tägigem Stehen von 20 g Sulfonat mit 30 ccm konz. HCl in 240 ccm A. ausgeschieden. Ausbeute 63%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1531–42. 9/7. [23/2.] Frankfurt, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

L. Ruzicka, *Über Derivate von δ - und ε -Aminosäuren*. Die Synthese der δ -Methylaminovaleriansäure (III.) (E. FISCHER u. M. BERGMANN, LIEBIGS ANN. 398. 96; C. 1913. II. 423) gelang durch katalytische Red. des N-Methyl- α -pyridons (I.) zum N-Methyl- α -piperidon (II.), die der ε -Methylaminocapronsäure (VI.) (vgl. K. THOMAS und M. GOERNE, Ztschr. f. physiol. Ch. 104. 73; C. 1919. I. 969) aus Cyclohexanonisoxim (IV.) bei der Einw. von Na und Dimethylsulfat unter B. der N-Methylverb. (V.). Beim N-Methyl- γ -pyridon gelang die katalytische Red. nicht. (Vgl. L. Ruzicka und FORNASIR, Helv. chim. Acta 3. 807; C. 1921. III. 108.) — Deriv. der δ -Aminovaleriansäure. — N-Methyl- α -piperidon (II.) (O. FISCHER und CHUR, Journ. f. prakt. Ch. 93. 363; C. 1916. II. 738), beim Hydrieren von N-Methyl- α -pyridon in W. bei Ggw. von Platinschwarz in zwei, bezw. mehreren Tagen; gibt bei eintägigem Kochen mit konz. HCl, Eindampfen, Behandeln mit AgO u. dann H_2S in W. u. Eindampfen bei 50°, δ -Methylaminovaleriansäure (III.), aus A.-Ä. weiße Nadeln, F. 126–127° (nach FISCHER, BERGMANN, F. 121°). — N-Äthyl- α -piperidon, $C_7H_{11}ON$, aus N-Äthyl- α -pyridon, analog der Methylverb. Farblose Fl. von schwachem Geruch. Kp_{12} 107–108°; wird in wenig A. mit Na versetzt bei Zugabe von A. auf dem Wasserbade in ein farbloses, dickfl. Öl, Kp_{11} 120–125° verwandelt; bräunt sich an der Luft, riecht betäubend, nicotinartig. Zus. $C_{14}H_{26}N_2$, Konst. vermutlich VII. — δ -Äthylaminovaleriansäure,

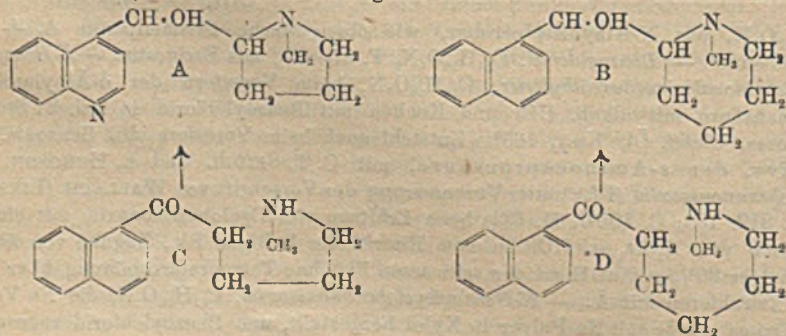


$C_7H_{16}O_2N$, aus N-Äthyl- α -piperidon, wie oben; derbe Prismen, aus A. + Ä. F. 138–139°. — *Benzoylderiv.*, $C_{14}H_{19}O_2N$, F. 97–98°, aus Essigester. — δ -Benzoyl- δ -Äthylaminovaleriansäureäthylester, $C_{16}H_{23}O_2N$, beim Verestern der δ -Äthylaminovaleriansäure mit alkoh. HCl und Kochen mit Benzoylchlorid in Bzl. 24 Stdn.: farbloses, dickfl. Öl, $Kp_{0.5}$ 165°. Entsteht auch beim Verestern des Benzoats. — Deriv. der ε -Aminocapronsäure, mit C. T. SEIDEL und E. HUGOSON. — *Cyclohexanonisoxim* (IV.), unter Verbesserung der Vorschrift von WALLACH (LIEBIGS ANN. 312. 183; C. 1900. II. 631) beim Erhitzen von Cyclohexanonoxim mit einem Gemisch von H_2SO_4 u. HCl bis zum Eintritt der heftigen Rk., Zugabe von überschüssiger 30%ig. NaOH zu der schwarzen Fl. ohne Temperaturerhöhung über 10° und Extrahieren mit Ä. — N-Benzoylcyclohexanonisoxim, $C_{13}H_{15}O_2N$, die Na-Verb. des Orims wurde mit Na-Pulver in Xylol hergestellt, und Benzoylchlorid zugesetzt,

nach einigem Stehen auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Ausschütteln mit Sodalsg. im absol. Vakuum destilliert. Dickfl., bald erstarrendes Öl, Kp. 150–155°, F. 45–47°. — ϵ -Benzoylamino-capronsäureäthylester, $C_{16}H_{21}O_3N$, unter Vereinfachung der Verf. von v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2337; C. 1905. II. 493) und GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1250; C. 1909. I. 1695) wurde Benzoylpiperidin mit PCl_5 in vier Portionen $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt, auf Eis gegossen, mit Dampf destilliert und krystallisierender Rückstand in A. mit KCN in W. 15 Stdn. gekocht. Nach teilweisem Abdestillieren des A. fiel auf Zusatz von W. das dunkelgefärbte, erstarrende ϵ -Benzoylamino-capronitril aus. Zur Veresterung mit vierfacher Menge absol.-alkoh. HCl 24 Stdn. gekocht, mit W. und Bzl. versetzt. Benzollsg. mit Sodalsg. durchgeschüttelt, dann im absol. Vakuum dest., Kp. 184 bis 186°, F. 35°. — ϵ -Aminocapronsäureäthylester, $C_8H_{17}O_3N$, durch 4 Stdn. Kochen von Cyclohexanonisoxim mit konz. HCl, Eindampfen zur Trockne und Verestern mit HCl in A. oder aus rohem ϵ -Benzoylamino-capronitril (s. o.) bei mehrtägigem Kochen mit konz. HCl oder rascher konz. HBr, dünnfl., farbloses Öl, Kp. 80–82°, Kp. 60–62°; verwandelt sich beim längeren Stehen in eine feste, weiße M. unter Polymerisation (vgl. ABDEHOLDEN u. FODOR, Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 116; C. 1913. II. 346). — *N*-Methylcyclohexanonisoxim (V.), $C_7H_{13}ON$, aus Dimethylsulfat und der Na-Verb. des Cyclohexanonisoxims, mit 1,1 Mol. Na-Pulver in Bzl. bei gewöhnlicher Temp. Methylschwefelsaures Na wurde abfiltriert, mit Bzl. gewaschen, Benzollsg. eingedampft, Rückstand in h. W. gel., mit festem K_2CO_3 gesättigt und ausgeäthert. Farbloses, dünnfl. Öl, Kp. 104–106°, Kp. 25. 120°; ll. in Pae. — Wird bei der Darst. erwärmt, so B. hochsd. Kondensationsprodd. — ϵ -Methylamino-capronsäure, $C_7H_{13}O_3N$, bei eintägigem Erwärmen des Lactams mit konz. HCl und Behandeln des krystallisierenden, hygroskopischen Rückstandes mit AgO. F. 130 bis 131°, aus absol. A. + Ä., sehr hygroskopisch. — Benzoylmethylamino-capronsäureäthylester, $C_{16}H_{23}O_3N$, durch Kochen der Säure 8 Stdn. mit HCl in A. und 10 Stdn. Kochen des isolierten Esterchlorhydrats mit Benzoylchlorid in Bzl.; mit wenig A. und Sodalsg. geschüttelt. Kp. 170° im absol. Vakuum, dickes, farbloses Öl; ließ sich mit Na und Dimethylsulfat in sd. Xylol nicht glatt methylieren. (Helv. chim. Acta 4. 472–82. 1/7. [6/5.] Zürich, Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

L. Ruzicka, *Synthetische Versuche in der Chininreihe II. Über chininähnliche Verbindungen.* (I. Mitt. Helv. chim. Acta 2. 338; C. 1919. III. 532.) Verss. von A. KAUFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1823; C. 1913. II. 269), P. RABE, R. PASTERNAK u. K. KINDLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 144; C. 1917. I. 511) und P. KARRER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1499; C. 1917. II. 811) zur Synthese chininähnlicher Stoffe stellt Vf. solche zur Darst. von Verb. vom Typus A und B an die Seite, die die zwei wichtigsten Characteristica des Chinuclidinringes,

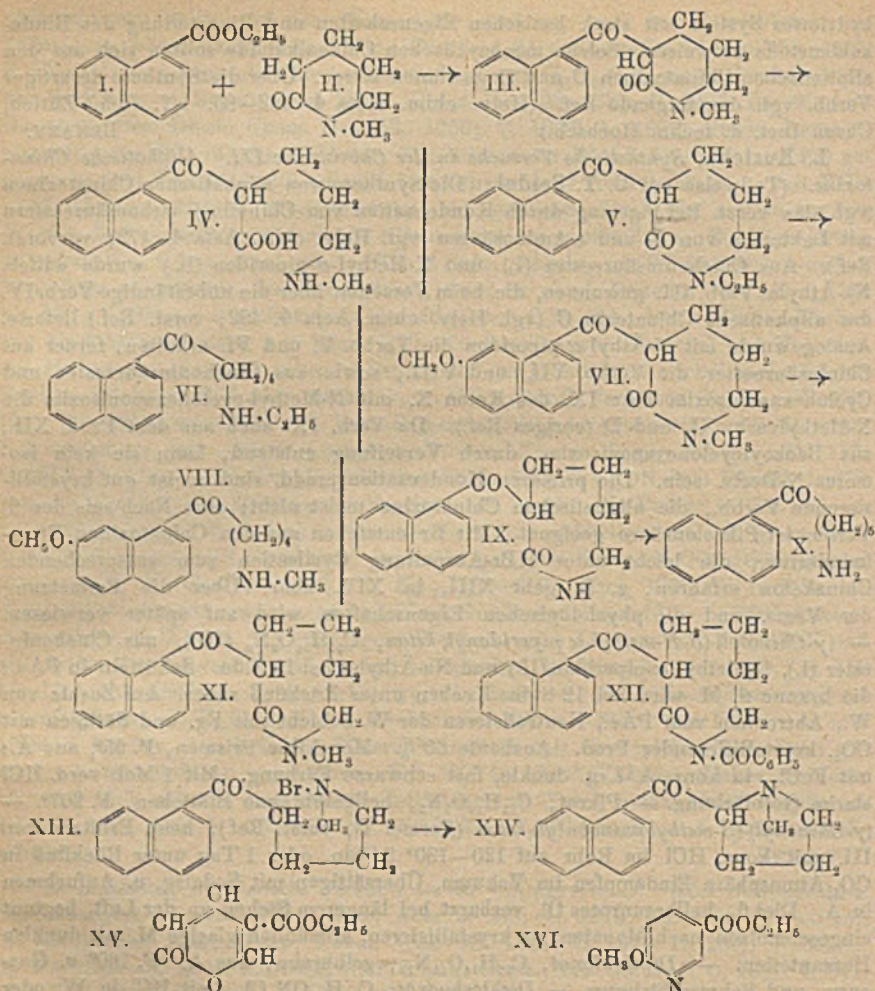


hydriertes System mit stark basischen Eigenschaften und Ringstellung des Bindekohlenstoffs aufweisen. Solche monocyclischen Chinaalkaloide sollten sich aus den aliphatischen Chinatoxinen C und D gewinnen lassen. Über die Synthese derartigen Verbb. vgl. das folgende Ref. (Helv. chim. Acta 4. 482—85. 1/7. [6/5.] Zürich, Chem. Inst. d. techn. Hochsch.)

BENARY.

L. Ruzicka, *Synthetische Versuche in der Chininreihe III. Aliphatische Chinatoxine.* (Teilweise mit C. T. Seidel.) Die Synthese von aliphatischen Chinatoxinen (vgl. das vorst. Ref.) gelang durch Kondensation von Chinolin- γ -carbonsäureestern mit Laktamen von δ - und ε -Aminosäuren (vgl. Helv. chim. Acta 4. 472; vorvort. Ref.). Aus Cinchoninsäureester (I.) und N-Methyl- α -piperidon (II.) wurde mittels Na-Äthylat Verb. III. gewonnen, die beim Verseifen über die unbeständige Verb. IV. das aliphatische Chinatoxin C (vgl. Helv. chim. Acta 4. 482; vorst. Ref.) lieferte. Analog wurde mit N-Äthyl- α -piperidon die Verbb. V. und VI. erhalten, ferner aus Chininsäureester die Verbb. VII. und VIII., sowie aus Cinchoninsäureester und Cyclohexanonisoxim über IX. das Keton X, mit N-Methyl-cyclohexanonisoxim die N-Methylverb. XI. und D (voriges Ref.). Da Verb. IX. auch aus dem Prod. XII., aus Benzoylcyclohexanonisoxim, durch Verseifung entstand, kann sie kein isomeres N-Deriv. sein. Die primären Kondensationsprodd. sind meist gut krystallisierende Verbb., die aliphatischen Chinatoxine meist nicht; zum Nachweis der fl. Verbb. ist Pikrolonsäure geeignet. Mit Br entstehen aus den Chinatoxinen Bromiminderivv., die leicht unter HBr-Abspaltung Cyclisation zum entsprechenden Chinaketon erfahren, z. B. geht XIII. in XIV. über. Über die Fortsetzung der Vers. und die physiologischen Eigenschaften wird auf später verwiesen.

— (γ -Chinoly)-(δ -N-methyl- α -piperidonyl)-keton, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (III.), aus Cinchoninester (I.), N-Methyl- α -piperidon (II.) und Na-Äthylat bei 15 Stdn. Schütteln in PAe.; die braune fl. M. wird bei 12 Stdn. Kochen unter Rückfluß zäher. Auf Zusatz von W_2 , Abtrennen vom PAe., Neutralisieren der W.-Schicht mit Eg. und Sättigen mit CO_2 , krystallisierendes Prod. Ausbeute 60%. Monokline Prismen, F. 95°, aus Ä.; mit $FeCl_3$, in konz. A.-Lsg. dunkle, fast schwarze Färbung. Mit 1 Mol. verd. HCl starke Gelbfärbung. — Pikrat, $C_{22}H_{10}O_6N_5$, hellgelbbraune Blättchen, F. 207°. — (γ -Chinonyl)-(β -methylaminobutyl)-keton (Formel C, vorst. Ref.), beim Erhitzen von III. mit konz. HCl im Rohr auf 120—130° 3 Stdn. oder 1 Tag unter Rückfluß in CO_2 -Atmosphäre Eindampfen im Vakuum, Übersättigen mit Sodalg. u. Aufnehmen in Ä. Dickfl., hellbraunrotes Öl, verharzt bei längerem Stehen an der Luft, beginnt eingeschmolzen nach Monaten zu krystallisieren, allmählich glasige M. mit dunklen Harzanteilen. — Dipikrolonat, $C_{28}H_{24}O_{11}N_{10}$, gelbbraun, aus A. F. 160° u. Gasentw. und Schwarzfärbung. — Dichlorhydrat, $C_{15}H_{20}ON_2Cl_2$, mit HCl in W. oder A., Eindunsten im Vakuum. Aus A. farbloses, zerfließliches Pulver, F. 171—172° unter Zers. — Dibromhydrat des (γ -Chinoly)- δ -methylbromaminobutyl)-ketons, XIII., $C_{10}H_{10}ON_2Br_2$, aus C in 40% HBr und Zuleiten von Br-Dampf bei 50°. Nach Eindampfen im Vakuum Rückstand in h. A. gelöst. Daraus Krystalle, F. 149°. — (γ -Chinoly)-(α -N-methylpyrrolidyl)-keton, XIV., beim Versetzen der eiskalten Lsg. von XIII. mit überschüssiger K_2CO_3 -Lsg., Ausschütteln mit Ä.; hellrötlich gefärbtes, dickes Öl, sehr unbeständig, färbt sich beim Stehen dunkel unter B. von Harz, gibt in Ä. mit 1 Mol. verd. HCl nach dem Eindampfen und Aufnehmen in A. krystallinisches Pulver, F. ca. 300° neben dem Chlorhydrat des (γ -Chinoly)-(α -N-methylpyrrolidyl)-ketons, $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot H_2O \cdot HCl$ (XIV.), aus A., F. 185—186°. Ersteres Prod. nicht einheitlich, gibt mit K_2CO_3 -Lsg. feste Base, aus A., F. 215°. Seine B. tritt zurück, wenn die HBr-Abspaltung nicht in W., sondern in A. vorgenommen wird, dabei aber neben obigem Chlorhydrat B. eines tiefer schm. — (γ -Chinoly)-(β -N-äthyl- α -piperidonyl)-keton, (V.), aus Cinchoninsäureäthylester, N-Äthyl- α -piperidon, und 1/2 Mol. Na-Äthylat wie oben. Ausbeute 63%, krystallisiert nicht. Pikrat,



$C_{21}H_{21}O_2N_2$, hellgelb, F. 223–225°, aus A. — (γ -Chinoly)-(δ -äthylaminobutyl)keton, (VI), beim Kochen von V 2 Tage mit konz. HCl, Dichlorhydrat aus A., fast farbloses, hygroskopisches Pulver, F. 166–167° unter Zers. Daraus mit Sodaslg. dickes, hellgelbes Öl des Ketons, krystallisiert nicht. — *Dipikrolonat*, $C_{10}H_{20}O_{11}N_{10}$, hellgelb, aus A., F. 165° u. Braunfärbung unter Zers. — *Dibromhydrat des (γ -Chinoly)-(δ -äthylbromaminobutyl)-ketons*, $C_{16}H_{21}ON_2Br_2$, mit Brom aus VI. wie oben. F. 161 bis 162° unter Zers., aus A. — (γ -*p*-Methoxychinoly)-(β -*N*-methyl- α -piperidonyl)-keton, VII., $C_{17}H_{19}O_2N_2$, beim Kochen von Chininsäureester, *N*-Methyl- α piperidon u. *N*-Äthylat 24 Stdn. in PAe. Brauer, fester Kuchen, beim Digerieren mit Eg.-haltigem W. Flocken, nach Übersättigen mit Bicarbonatlg. filtriert. Farblose Prismen, F. 125–126° aus Ä. Gelbfärbung mit 1 Mol. verd. HCl. — Pikrat, $C_{23}H_{21}O_{10}N_6$, gelbe Nadelchen, F. 212–213°. — (γ -*p*-Methoxychinoly)-(δ methylaminobutyl)-keton, (VIII), beim Verseifen von VII. wie oben, nur Übersättigen mit NaOH statt Na_2CO_3 und Aufnehmen des Ketons in Ä.; dickes, hellgelbes Öl, gibt mit Pikrinsäure und Trinitroresorcin wenig beständige Fällungen. — *Dipikrolonat*, $C_{20}H_{20}O_{12}N_{10}$, gelbes

Pulver, F. 212—214°. — *Dichlorhydrat*, $C_{16}H_{22}O_2N_2Cl_2$, mit 2 Mol. wss. HCl, Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen des zähen braunen Rückstandes in h. A., kanariengelbe Nadelchen, F. 167—168°. — *Dibromhydrat* des (γ -*p*-Methoxychinoly)-(δ -methylbromaminobutyl)-ketons, $C_{16}H_{21}O_2N_2Br_2$, Darst. wie oben. F. 134—135°, aus A. — (γ -Chinoly) (3,2-ketohexamethylen-1-imin)-keton, (IX), aus Cinchoninester, Cyclohexanonisoxim und Na-Äthylat bei 2-tägigem Kochen in Bzl. und Fällen des W.-Auszuges mit CO_2 . Zähes, braungelbes Prod., nicht einheitlich, teilweise in Ä. l. Mit $FeCl_3$ in A. geben beide Teile Rotfärbung; beständige Pikrolonate aus A., F. des in Ä. l. ca. 130°, des in Ä. unl. F. ca. 190°. Ersteres ist das reine *Pikrolonat* von IX., $C_{28}H_{34}O_7N_6$. Zus. des anderen annähernd ebenso. — (γ -Chinoly) (*s*-aminopentyl)-keton, X., bei 2-tägigem Kochen mit konz. HCl im CO_2 -Strom, Eindampfen, Übersättigen mit Kali. Beim Ausäthern braunes Öl im Ä., Hauptmenge in Ä. unl., mit Chlf. aufgenommen, dunkelbraunes, zähes Öl. Beide Anteile geben das gleiche Dipikrolonat u. Dichlorhydrat. — *Dipikrolonat*, $C_{26}H_{34}O_{11}N_{10}$, Darst. in h. A., gelb gefärbtes Pulver, F. 206—207° unter Zers. — *Dichlorhydrat*, $C_{15}H_{20}ON_2Cl_2$, mit HCl in A., F. ca. 206° unter Zers. — *Verb. XII.*, aus Cinchoninsäureester, Benzoylcyclohexanonisoxim und Na-Äthylat in Bzl. bei 24 Stdn. Kochen, Zugabe von W. und Fällen der wss. Schicht mit CO_2 . Mit Ä. braune, dicke M., gibt in A. mit $FeCl_3$ braunviolette Färbung; mit Pikrinsäure u. Trinitroresorcin ll. Fällungen, mit Pikrolonsäure wl.; beim Erhitzen mit 20%ig. HCl im Rohr 2 Tage auf 130° entsteht Keton IX. — (γ -Chinoly) (3,2-ketohexamethylen-1-methylimin)-keton, $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (XI), aus Cinchoninsäureester, N-Methylcyclohexanonisoxim u. Na-Äthylat bei 1-tägigem Kochen in PAe. Rk.-Prod. fällt nach dem Aufnehmen in W., Neutralisieren mit Eg. und Einleiten von CO_2 erst beim Verd. mit viel W. aus. Beim Ausäthern, Extrahieren des Rückstandes mit PAe. hinterbleibt dunkelbraunes, kristallisierendes Öl; aus Essigester gut ausgebildete Krystalle, F. 151—152°; in A. mit $FeCl_3$ Grünfärbung. (γ -Chinoly) (*s*-methylaminopentyl)-keton, Formel D (voriges Ref.) beim Versetzen mit HCl hauptsächlich in Ä. unl. Prod., in Chlf. aufgenommen. Braunes, dickes Öl, gibt kein kristallisiertes Chlorhydrat, Pikrat unbeständig. — *Dipikrolonat*, $C_{26}H_{30}O_{11}N_{10}$, Darst. in h. A., gelbbraunes Pulver, F. ca. 195°. — *Distyphnat*, $C_{18}H_{20}O_{17}N_8$, analog mit Trinitroresorcin, F. 198° unter Zers. — *Dichlorhydrat*, $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2$, bei 1-tägigem Kochen von XI. mit konz. HCl im CO_2 -Strom, Eindampfen im Vakuum aus A. hygroskopisches Pulver, F. 179—180° unter Zers.

Anhang. Darst. von α -Methoxypridin- β -carbonsäureäthylester, $C_9H_{11}O_3N$ (XVI). *Cumalinsäureäthylester* (XV). Darst. nach PECHMANN (LIEBIGS Ana. 264, 272) ohne Isolierung der freien Säure beim Erhitzen der Rk.-Lsg. aus Äpfelsäure und H_2SO_4 mit absol. A. 4 Stdn. auf 100°, Gießen auf Eis, Zugabe von N_2CO_2 und Ausäthern. Kp.₁₁ 140—142°. Gibt bei 2 Stdn. dauerndem Eintragen in Methylamin-Lsg. bei 0° in A. (Darst. der Säure vgl. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2395) XVI. Kp._{0.45} 135°, gut ausgebildete Prismen, F. 71° aus A. (Helv. chim. Acta 4. 486—505. 1/7. [6/5.] Zürich, Chem. Inst. d. techn. Hochsch.) BENARY.

E. Biochemie.

Paul Manicke, *Die geschichtliche Entwicklung der Pflanzenchemie und die derzeitige artliche Gruppierung der pflanzlichen Inhaltsstoffe*. Überblick über die historische Entw. der chemischen Kenntnis der Pflanzenstoffe u. die Bemühungen zu systematischer Gruppierung nach chemischen oder physiologischen Grundsätzen. (Pharm. Zentralhalle 62. 329—33. 2/6. 348—51. 9/6. Dresden.) MANZ.

A. L. Herrera, *Neue Nachahmungen von Zellen, ihr rudimentäres Leben*. Zellartige Gebilde erhielt Vf., indem er mit NaOH auf 150° erhitztes, sehr alkalisches und sehr Si-reiches Silicat mit KHF_2 (5 g in 10 ccm W.) versetzte, einen Tropfen der Lsg. unter einem Deckglas mit 24 kg belastete und Rand an Rand dazu ein

zweites Deckglas legte, unter dem sich eine mit 5 kg beschwerte Lsg. von CaCl_2 (D. 1,35) befand. Er glaubt, daß so rudimentäre Zellen entstehen können. (Gac. méd. catalana 57. 97—105. 132—38. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 19. Ref. KOLMER.) SPIEGEL.

1. Pflanzenchemie.

Georges Tanret, *Über die Gegenwart von Chinasäure in den Blättern einiger Coniferen*. Aus den im Juli gepflückten Zedernblättern wurden aus dem Auszug mit A. 5 g Chinasäure aus 1 kg gewonnen. Im Dezember war der Gehalt um $\frac{1}{2}$ vermindert. Im Sommer war Glucose und Lävulose zugegen, im Winter Saccharose und Invertzucker. Die spezifische Drehung der Chinasäure steigt durch Zugabe von Ammoniummolybdat von $-43,2$ auf -63° , fällt dann auf $-54,8$ und steigt wieder auf $71,7^\circ$. Beim Stehen der Lsgg. scheiden sich Polymolybdate verschiedener Zus. aus. Das Minimum fällt dadurch auf -21° , das zweite Maximum steigt auf $-74,7^\circ$. Die Werte variieren etwas mit dem Titer der angewandten Chinasäure. — Beim Taxus u. Wacholder blieben die Nachforschungen negativ, ebenso bei der Tanne. Lärche war analog der Zeder, doch im Gehalt nach Art und örtlicher Herkunft der Pflanze wechselnd. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 223—29. 11/2. [20/4.]) A. MEYER.

Georges Tanret, *Über die Gegenwart von Chinasäure in den Blättern einiger Coniferen*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 234—36. [24/1.*] — Vorstch. Ref.) A. MEYER.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Antonín Němec, *Über die Zersetzungswirkung der Glycerophosphatase der Pflanzensamen*. Samen der höheren Kulturpflanzen enthalten ein die Glycerinphosphorsäure in die Komponenten spaltendes Enzym, ölhaltige stärker als eiweißführende, diese stärker als die stärkehaltigen Gramineen. Das Spaltungsvermögen ist ferner größer bei Ggw. lipolytischer oder proteolytischer Enzyme, da die entstehenden Fett-, bezw. Aminosäuren die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen, wie überhaupt die Rk. des Mediums eine große Rolle spielt (Optimum bei 0,06-n. Säure). Die Kurve für die Geschwindigkeit der Rk. entspricht derjenigen einer dimolekularen Rk. (Chemické listy Prag 14. 92—94. 1920. Prag, Staatl. Versuchsanst. f. Pflanzenprodd.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 32—33. Ref. MATOUŠCHEK.) SPIEGEL.

Auguste Lumière, *Schädliche Wirkung abgestorbener Blätter auf die Keimung*. Auszüge von abgestorbenen Pflanzenteilen mit Regenw. enthalten nach ihren Rkk. Phenole und hindern die Keimung. Die Gärung des Laubs an freier Luft erfolgt durch ein coliähnliches Bakterium; die Auszüge werden dann immer dunkelbrauner u. dicker und absorbieren aus der Luft O. Auch sie verhindern die Keimung der Samen. Es werden aus diesen Beobachtungen Schlüsse über das von der Temp. unabhängige Wiedererwachen der Vegetation gezogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 232—34. [24/1.*]) A. MEYER.

Webster S. Krout, *Behandlung des Sellerisesamens zur Bekämpfung des Septoriarostes*. Bei Temp. zwischen 50 und 55° wird die Lebensfähigkeit des Samens vernichtet. $\frac{1}{2}$ std. Erwärmen des Samens in W, bei 48 oder 49° schützt die Sämlinge vor der Septoriainfektion. (Journ. Agricult. Research 21. 369—72. 1/6. Massachusetts, Agric. Exper. Stat.) BEEJU.

W. Lash Miller, *Giftigkeit und chemisches Potential*. Zwei Lsgg. von Phenol, von denen die eine einen Zusatz von NaCl enthält, die andere nicht, sind verschieden stark giftig. Vf. vermutet, daß, wenn man die salzhaltige Lsg., bzgl. des Phenols so weit verd., daß beide das gleiche chemische Potential haben, d. h. daß

sie mit der gleichen Lsg. von Phenol in einem mit W. unmischbaren Lösungsmittel im Gleichgewicht sind, sie auch die gleiche toxische Wirkg. besitzen. Die Giftigkeit der Phenollsgg. auf Bakterien, speziell auf Anthrax, wurde in der Weise experimentell bestimmt, daß man die Phenollsgg. mit Sporen des *Bacterium* mittels einer Pt-Schlinge infizierte. Da diese Schlinge beim Eintauchen in die Sporensuspension mit freier Hand zu ungleiche Fl.-Mengen daraus entnahm, so konstruierte Vf. eine Maschine, bei der die mechanische Operation der Entnahme genau fixiert war. Auch wurde die Pt-Schlinge durch Anwendung mehrerer Drahtwindungen in eine Art Pt-Röhre umgewandelt. Aber auch wenn man mittels dieser Anordnung für die Überführung gleicher Fl.-Mengen in das Phenol sorgte, so wurde dadurch doch keineswegs immer die gleiche Menge Sporen übertragen, wie man aus der Menge der Kolonien ersehen kann, die sich ohne Vergiftung nach einer bestimmten Zeit aus einem bestimmten Sporenvolumen bilden. Es kommen dabei Differenzen von etwa 20% vor. Das gilt sowohl für Anthrax, wie für die ebenfalls zu den Verss. verwendeten Staphylokokken. — Zur Best. äquivalenter Lsgg. von gleichem chemischen Potential wurde Toluol als wasserunmischbares Lösungsmittel gewählt. Je 50 ccm wss. Phenollsgg. von veränderlicher Konz. mit oder ohne Zusatz von NaCl wurden bei 25° in einem Thermostaten mit 10 ccm Toluol geschüttelt und eine Probe der wss. Schicht zur Analyse abpipettiert. Die Phenolbest. erfolgte mittels Brom nach der Methode von KOPFESCHAR-LLOYDS (Journ. Americ. Chem. Soc. 27, 16; C. 1905. I. 599). Die Phenolkonz. in Toluol wurden gegen diejenigen in W. graphisch in der Weise aufgetragen, daß Punkte mit gleichem Salzgehalt miteinander durch Kurven verbunden wurden, wobei dann die Parallelen zur Abszissenachse chemisch äquivalente Lsgg. von gleichem chemischen Potential charakterisieren. Für höhere Konz. eignet sich als unmischbares Lösungsmittel das KW-stoff-Gemisch Kerosen (raffiniertes Petroleum) besser als Toluol. Die Schwierigkeit der Methode liegt vor allem darin, daß die Mikroben, deren Vergiftung untersucht wird, bei zwei aufeinanderfolgenden Verss. im allgemeinen nicht genau in ihren Eigenschaften übereinstimmen, so daß vergleichende Verss. nur mit Phenollsgg. angestellt werden konnten, die zu gleicher Zeit mit Mikroben aus der gleichen Suspension infiziert waren. Man konnte nicht ein für allemal die Giftigkeit eines Satzes von Phenollsgg. bestimmen u. den weiteren Verss. zugrunde legen. Es mußten wegen der Veränderlichkeit des Versuchsmaterials mehr Kulturen, als für die eigentlichen Verss. erforderlich, hergestellt werden, weil sich nicht alle gleichmäßig entwickelten. Um die so zeitraubenden Verss. in kürzerer Zeit durchführen zu können, wurde nach einem besseren Kriterium für den eingetretenen Tod der Bakterien gesucht, als es die nach drei oder vier Tagen nichteintretende Entw. von Kolonien auf Agar-Agar ist. Dabei wurde zugleich als Versuchsmaterial ein ungiftiges Bakterium gewählt, nämlich Hefe. Es ergab sich bei Verss., die C. G. FRASER anstellte, daß unter geeigneten Bedingungen Methylenblau lebende Hefezellen nicht anfärbte, wohl aber tote. Wenn auch die beiden Todeskriterien nicht absol. übereinstimmen, insofern eine Zelle bereits so weit vergiftet sein kann, daß sie keine Fortpflanzung mehr zeigt, sich aber noch nicht anfärbt, so stimmen die Kriterien doch genügend überein, um schnell darüber entscheiden zu können, ob es sich lohnt, eine Mikrobenkolonie zu züchten. Beim Vergleich äquivalenter Lsgg. bezgl. der Giftigkeit gegenüber Hefe erweisen sich die salzhaltigen als stärker giftig. Dies hängt damit zusammen, daß hohe Salzkonz. für sich allein in diesem Falle bereits ein Gift vorstellen. Ähnliche Resultate erhielt FULMER in Gemischen von Phenol und A. FULMER untersuchte auch die Bedingungen für vergleichbare Hefekulturen. Das abweichende Verb. älterer Zellen beruht auf der Entw. von A. Unter den fixierten n. Bedingungen hat N. CLARK das regelmäßige Anwachsen der Zahl der Hefezellen und die Entw. von CO₂ verfolgt. In sehr

verd. Lsgg. wird der einfache Zusammenhang zwischen Giftigkeit und chemischem Potential auch durch die dann eintretende Plasmolyse zum Teil verdeckt. (Journ. Physical Chem. 24. 562—69. Okt. [Juni] 1920. Univ. Toronto.) BYK.

J. S. Lemon, *Die Giftigkeit von phenol- und natriumchloridhaltigen Lösungen gegenüber Anthrax und Staphylococcus*. (Vgl. LASH MILLER, Journ. Physical Chem. 24. 562, vorst. Ref.) Kulturen des Kartoffelbacillus (*Bacillus mesentericus*) und Anthrax (*Bacillus anthracis*), sowie von *Staphylococcus pyogenes aureus* wurden auf Agar-Agar gezüchtet, mittels 0,6%ig. NaCl-Lsg. und der Suspension vom Agar abgewaschen, nach Zentrifugieren stehen gelassen, bis sich Klümpchen am Boden ausschieden. Eine Portion der reinen 0,6%ig. Salzlsg. wurde dann mittels der Pt-Schlinge aus dem oberen Teile der Suspension infiziert, man erhielt so die zweite Suspension. Im Falle von Kartoffelsporen und Anthrax wurde sie zur Zerstörung vegetativer Formen auf 70° erhitzt. Bei den Vergiftungsvers. wurden 10 ccm dieser zweiten Suspension der Phenollsg. mit der zweiten Suspension infiziert. Die Suspension wurde vor der Probenahme gut gerührt. Das infizierte Gift stand dann bei Zimmertemp. oder in einem Brutschrank. Nach gemessenen Zeiten wurde eine Pt-Schlinge voll des Gemisches auf 10 ccm Agar-Agarel bei 45° gebracht. Die Anzahl Kolonien, welche sich im Brutschrank auf einem gemessenen Teil der gelatinierten Platten entwickelte, wurde als Maß der Zellen genommen, die vom Phenol noch nicht angegriffen waren zu der Zeit, zu der die Entnahme aus dem Gemisch erfolgte. In Vorvers. wurden die Bedingungen festgestellt, die eine zur Auszählung bequeme Anzahl von Kolonien auf Agar-Agar ergaben. Die Sporen wurden statt der vegetativen Formen der Bakterien verwandt, weil sie resistenter gegen Phenol sind, u. daher höhere Konz. von Phenol zur Unters. gelangen konnten. Es erwies sich aber als unmöglich, mit dem harmlosen Kartoffelbacillus gleichmäßige Kulturen zu erzielen, weswegen für die Hauptvers. bei dem giftigen Anthrax geblieben werden mußte. Die Widerstandsfähigkeit der Sporen gegen hohe Temp. wurden unter Füllung der Capillarröhren mit den zweiten Suspensionen untersucht. Auch der vergiftende Einfluß von Phenol hängt weitgehend von der Temp. ab. Eine Phenollsg., die Kartoffelsporen nicht in 14 Tagen vollständig bei 19—20° abtötet, tötet sie bis auf einige Nachzügler vollständig nach 23 Stdn. Ähnliche Resultate ergaben sich für *Staphylococcus*. Bei der Giftwrg. von Phenol auf Anthrax läßt sich der Einfluß des Salzes dahin charakterisieren, daß die Reihenfolge der Giftigkeiten diejenige der äquivalenten Phenolkonz. in Toluol, bezw. in Kerosen ist. Eine Ausnahme bildet die Lsg. von 1,22% Phenol und 15% Salz. Die Vers. mit *Staphylococcus* gestalteten sich komplizierter wegen der Schwierigkeit, vergleichbare Bedingungen zu erhalten. Hier gilt zwar für 0,80%ig. Phenollsgg. noch die Gleichheit der Giftigkeit von chemisch äquivalenten Lsgg., nicht aber mehr für 0,6%ig. Lsgg. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Sterilisierung der Gefäße zugewandt, um sekundäre Bakterienentw. zu vermeiden. (Journ. Physical Chem. 24. 570—84. Oktober-Juni 1920. Univ. Toronto.) BYK.

W. J. W. Osterhout, *Eine Theorie der Verletzung und Erholung*. III. *Wiederholte Einwirkung von Giftlösungen*. (II. vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 415; C. 1921. III. 174.) Schnitte von *Laminaria* werden von Seew. in Salzlsgg. übertragen und von da in andere Elektrolytlsgg. oder wieder in Seew. Vf. hatte eine Theorie mit zugehöriger mathematischer Ableitung für die Vorherage von Zellalteration entwickelt. Er gibt jetzt eine Reihe von Formeln, die ihm gestatten, das Verh. der Gewebe voranzusagen. (Journ. Gen. Physiol. 3. 611—22. 20/5. [21/3.] Cambridge, HARVARD Univ.) MÜLLER.

Emil Epstein, *Über die Darstellbarkeit polgefärbter (peptidbacillenähnlicher) Stäbchen bei verschiedenen Bakterienarten. Die Polfärbbarkeit als vitale, durch Bakterienwachstum in wasserreichen Nährmedien bedingte Erscheinung. Die Polfärbung der*

Bakterien ist keine auf bestimmte Bakterienarten beschränkte Eigenschaft. Sie ist vielmehr eine ziemlich allgemein darstellbare morphologische Eigentümlichkeit der verschiedensten Stäbchenarten, der keine differentialdiagnostische Bedeutung zukommt. Die übliche Hitzefixation mittels Durchziehens durch die Flamme schädigt, bezw. zerstört die Polfärbbarkeit meist vollständig, die A.-Fixation hingegen konserviert sie. Native Färbungen an Stämmen, die auf Agarnährböden gewachsen, mit wss. Safraninlg. gefärbt und relativ flüssigkeitsreich sind, zeigen, daß die natürliche Gestalt der die Polfärbung gebenden Bakterienarten der pestbacillen-ähnliche Typus des Polstäbchens ist. Vorbedingung einer deutlich ausgeprägten Polfärbung ist das Wachstum der Bakterien in fl. Nährböden, wie es auch das strömende Blut oder die Exsudatfl. darstellt, oder das Wachstum auf reichlich Fl. enthaltenden festen Nährböden und in dem vom Gewebssaft durchtränkten menschlichen oder tierischen Gewebe. Auf festen Nährböden gezüchtete Stämme zeigen die Polfärbung vielfach nur angedeutet und nur auf einen Teil der Exemplare beschränkt. Sie scheint als Ausdruck erhöhter Vitalität an die Teilungs-, bezw. Wachstumsvorgänge der Bakterien gebunden zu sein, kommt durch Aufnahme von Fl. ins Innere des Bakterienleibes zustande und hat mit dem durch Wasserentziehung verursachten, als Plasmolyse beschriebenen Vorgang nichts gemein. (Arch. f. Hyg. 90. 136—54. 22/4. Wien, FRANZ JOSEPH-Hospital.) BOBINSKI.

J. L. Weimer und L. L. Harter, *Glucose als Kohlenstoffquelle gewisser Fäulnispilze lagernder süßer Kartoffeln*. Vff. untersuchten die Ausnutzung der Glucose einer großen Anzahl von Fäulnispilzen lagernder Kartoffeln als Kohlenstoffquelle. Die Pilze wurden in eine modifizierte CZAPEKsche Lsg. eingimpft. Bei gleichen Konz. der Nährlsgg. war der zur B. von 1 g Trockensubstanz verbrauchte Zucker sehr verschieden. *Fusarium acuminatum* u. *Mucor racemosus* erhöhten die Konz., während durch die anderen Pilze eine Abnahme derselben bewirkt wurde. Im allgemeinen stand die Abnahme der osmotischen Konz. in keinem Verhältnis zu dem verbrauchten Zucker, da wahrscheinlich andere Verb. wie organische Säuren, A. usw. aus dem Zucker gebildet werden, welche die osmotische Konz. beeinflussen. (Journ. Agricult. Research 21. 189—210. 16/5. Bureau of Plant Industry.) BERJU.

L. L. Harter und J. L. Weimer, *Respiration wachsender Fäulnispilze lagernder süßer Kartoffeln in einer Nährlösung*. In Fortsetzung ihrer Unters. bestimmten Vff. (Vgl. Journ. Agricult. Research 21. 189; vorst. Ref.) den Glucoseverbrauch der Fäulnispilze durch Best. der im Laufe des Vegetationsprozesses entw. CO_2 . Wie bei den vorhergehenden Befunden und aus den gleichen Ursachen waren auch die Mengen der entwickelten CO_2 nicht den theoretischen Mengen des verbrauchten Zuckers äquivalent. In betreff der Glucosemengen, welche verbraucht wurden, und der Mengen entwickelter CO_2 verhielten sich unter gleichen Wachstumsbedingungen die einzelnen Pilze sehr verschieden. (Journ. Agricult. Research 21. 211—26. 16/5. Bureau of Plant Industry.) BERJU.

Max Michael, *Die Konservierung schwer haltbarer Bakterienkulturen, insbesondere des Gonococcus (Modifikation der Ungermanschen Methode)*. Das von UNGERMANN (Arbb. Kais. Gesundh. Amt 51. 180; C. 1919. I. 476) für Serumnährboden angegebene Verf. (Überschichtung mit sterilem Paraffinöl) läßt sich auch bei Verwendung von gewöhnlichen Nährböden mit Erfolg anwenden. Bei Gonokokken, Meningokokken, verschiedenen Streptokokken, Coli-, Typhus-, Ruhr-, Proteus-, Alkaligenes-, Cholera- und Diphtheriestämmen wurde monatelange Haltbarkeit erreicht, bei Pneumokokken und Influenza weniger. Die von UNGERMANN angegebene Herabsetzung der Temperaturempfindlichkeit konnte dagegen bisher nicht bestätigt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 507—10. 8/7. Frankfurt a/M., Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

K. Lanken und M. Meyer, *Über den Pilznährboden Much-Pinner*. Der ge-

nannte Nährboden, bei Zimmertemp. hergestellter wss. Auszug von in der Fleischmaschine zerkleinerten, in flachen Schalen getrockneten und zu Pulver zerriebenen Pilzen (25 g auf 1 Liter W.), mit 5 g NaCl zersetzt und mit Na_2CO_3 schwach lackmusalkal. gemacht, hat sich als guter Ersatz der Nährbouillon bewährt. Die meisten Bacillen wachsen auf damit hergestelltem Nähragar besser als auf dem gewöhnlichen Peptonagar, nur für Kokken scheinen weitere Zusätze (Blut) erforderlich. Nicht jede Pilzart ist brauchbar; gut befunden wurden Mordschwamm, Rübbling, weiße Reizker, Wolfschwamm. — Auch *Fischfleisch*, frisch oder getrocknet, ist ein gutes Ausgangsmaterial. Gutes Wachstum, wenn auch nicht ganz so stark wie auf den Pilznährböden, wurde ferner mit Kochauszügen aus *Hunde- und Menschenkot* erhalten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 510—12. 8/7. Hamburg-Eppendorf, Inst. f. exp. Therapie.)

SPIEGEL.

Rudolf Jaffé, *Tuberkulosestudien. VI. Über die durch säurefesten Bakterien im Säugetierorganismus experimentell erzeugten histologischen Veränderungen*. Vf. hat 137 Tiere untersucht, die mit verschiedenen säurefesten und tuberkuloseähnlichen Stämmen geimpft waren. Bei allen Tieren fanden sich histologische Veränderungen, die in keiner Weise von echter Tuberkulose zu unterscheiden waren. Die Befunde, die vielleicht als Abweichungen von echter Tuberkulose zu deuten wären, sind dieselben, die im Tiervers. mitunter auch nach Infektion mit echter Tuberkulose gefunden werden, besonders aber dann, wenn die Tiere mit alten Laboratoriumstämmen infiziert worden sind. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 734—35. 30/6. Frankfurt a. M., Inst. f. experim. Therap.; SENKENBERG'sches Pathol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

A. Klarenbeek, *Experimentelle Untersuchung mit einer beim Kaninchen spontan vorkommenden und dem Treponema pallidum ähnlichen Spirochäte*. Vorläufige Mitteilung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 472—76. 8/7. [Jan.] Utrecht [Holland], Tierärztl. Hochsch. — C. 1921. III. 354.)

SPIEGEL.

Stjepan Plasaj, *Zur Morphologie des Bact. pseudotuberculosis rodentium (Preis)* J. et N. Nähere Angaben über die Begeißelung in Ergänzung der früheren (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. Beiheft 113; C. 1921. I. 776) Angaben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 468—71. Wien, Staatl. Serotherapie-Inst.; KRÄLSCHE Sammlung.)

SPIEGEL.

William C. Moore, *Beispiele von selektiver Adsorption durch B. pyocyaneus*. Aus der von dem Vf. mit HCl , H_2SO_4 und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ für sich oder bei Ggw. von NaCl ausgeführten Unters. geht hervor, daß der *Bacillus pyocyaneus* eine selektive Adsorption ausübt, die teils physikalischer, teils chemischer Natur ist. Ein Teil der Säure wird im freien molekularen Zustand aufgenommen. Sind die Bakterien im W. zwischen zwei Elektroden suspendiert, so wandern sie beim Stromdurchgang zur Anode, woraus hervorgeht, daß sie negativ geladen sind. Die Entstehung dieser Ladung kann mittels der Theorie von DONNAN über die Membrangeichgewichte erklärt werden. (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 155—68. April 1920. Boston Meeting of the Amer. Electrochem. Soc. JOHNS HOPKINS Univ.) BÖTTGER.

Paul Schweizer, *Untersuchungen über die Natur der filtrierbaren Vira und die Resistenz des Hühnerpestvirus gegen zellschädigende Einflüsse (Gerbstoffe, Oligodynamie)*. Hühnerpestvirus kann aus Eiweißsolen, in welchen es enthalten ist (Serum, Exsudaten von infizierten Hühnern), durch totale oder partielle Fällung des Eiweißes (mit Tannin, Ammoniumsulfat, durch Dialyse) so vollständig entfernt werden, daß die überstehenden Fl. für Hühner avirulent sind; in den Eiweißndd. läßt sich das Virus durch den Tiervers. nachweisen (MROWKA). Diese Beobachtung rechtfertigt nicht die Annahme, daß es nicht organisierte, unbelebte, aber doch vermehrungsfähige Vira gibt, welche die Natur gel., flockbarer und reversibler Globuline besitzen, sondern erklärt sich durch mechanisches Mitgerissenwerden der

zelligen Virusclemente in Verb. mit den viruliciden Fähigkeiten der Fällungsmittel (Tannin, Ammoniumsulfat, Elektrolytenmangel und Hypotonie). In den Tanninndd. aus Hühnerpestserum findet man nur verschwindende Bruchteile der ursprünglichen Virusmengen, welche durch ihre Eiweißhülle der Abtötung entgehen. Beide Faktoren (Mitreibung und Schädigung durch das fallende Agens) äußern sich in gleicher Weise, wenn man das filtrierbare Virus durch Zellen von mkr. Größenanordnung ersetzt; auch hier erfolgt eine weitgehende Entkeimung (bis auf 0,1, 0,01%) infolge der Ausflockung des Eiweißes der Suspensionsfl.; die Keime können ebenfalls in den Ndd. nachgewiesen und aus denselben nur zum geringsten Teil durch Waschen wieder frei gemacht werden. Unterschiede zwischen Bakterien und Hühnerpestvirus existieren nur insofern, als letzteres gegen die Schädigung durch Gerbung (Tannin) viel empfindlicher ist als die meisten vegetativen Bakterienformen und dadurch seine engere Verwandtschaft mit den Protozoen dokumentiert, welche auch durch sein Verh. gegen Saponin und Galle wahrscheinlich gemacht wird. Gegen oligodynamische Wrkg. ist das Hühnerpestvirus etwa so empfindlich wie vegetative Bakterien, was dafür spricht, daß es aus Zellen im eigentlichen Sinne des Wortes besteht. Gegen die Giftwrkg. reiner NaCl-Lsg. besitzt das Virus ebenfalls die bei den meisten Bakterien beobachtete Resistenz. Trypanosomen sind gegen die beiden Reagenzien wie gegen Tannin maximal empfindlich und stellen ein durch die besondere Organisation bedingtes starkes Extrem der tierischen Parasiten dar. (Arch. f. Hyg. 90. 155—74. 22/4. Basel, Hygien. Inst. d. Univ.)

BOBINSKI.

Y. Uchimura, *Untersuchungen über Rauschbrandbakterien. Ein Beitrag zur Kenntnis der pathogenen Anaerobier.* Als Erreger des Rauschbrands läßt sich meist eine Bakterienart nachweisen, die durch bestimmte biologische Eigenschaften als typischer Rauschbrandbacillus charakterisiert ist. Außerdem werden auch andere Anaerobier (*Putrificus*-, *maligner Ödembacillus*) gelegentlich bei echten Rauschbrandfällen gefunden. Es ist jedoch zweifelhaft, ob letztere wirklich als Rauschbranderreger anzusprechen, sind oder ob sie nur als Mischinfektionserreger eine Rolle spielen und neben dem eigentlichen Rauschbrandbacillus in dem Muskelsaft und hämorrhagischen Ödem der Tiere auftreten. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 738 bis 739. 30/6. Bern, Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.)

BORINSKI.

G. Sobernheim, *Über Rauschbrand- und Ödembacillen.* Zusammenfassender Vortrag. (Vgl. UCHIMURA, Dtsch. med. Wchschr. 47. 738; vorst. Ref.) (Berl. klin. Wchschr. 58. 693—95. 27/6. Bern, Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.)

BO.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze.* XIV. Mitteilung. *Über Lactarius rufus scopol., Lactarius pallidus Pers. und Polyporus hispidus Fr.* (XIII. Mitt.: Monatshefte f. Chemie 39. 603; C. 1919. I. 863.) I. Der PAe.-Auszug von *Lactarius rufus scopol.* enthielt in der Hauptmenge die von BOUGAULT und CHARAUX entdeckte *Lactarinsäure* (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 572. Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 65; C. 1911. II. 1463. 1912. I. 732), deren Eigenschaften sich denen der Stearinsäure sehr ähnlich erwiesen; die Säure ist dem Anschein nach ein wesentlicher Bestandteil des Milchsaftes. Dem nur in kleiner Menge vorgefundenen Harz wird nicht die darmreizende Wrkg. u. der scharfe Geschmack zugesprochen, sondern einem flüchtigen oder beim Kochen sich zers. Begleitstoff. Außerdem wurden reichliche Mengen *Mannit* und Kohlenhydrate von der Art des Mycetids, daneben Dextrose und Cholin nachgewiesen; von anorganischen Stoffen wurden reichlich PO_4 und K, außerdem Cl und Mg in kleiner Menge und Ca in Spuren aufgefunden.

2. In *Lactarius pallidus Pers.* wurde *Lactarinsäure* in einer Menge von 1%, *Mannit* zu 10% des lufttrocknen Materials festgestellt; *Ergosterine* und *Harz* sind in geringer Menge vorhanden; letzteres ist ll. in A., Aceton, Essigester und Chlf.

und schmeckt nicht auffallend, während der frische Pilz scharf brennend schmeckt. Im wss. Auszug fanden sich die weitverbreiteten Kohlenhydrate Viscosin und Mycetid und anscheinend höhermolekulare Eiweißabkömmlinge. Beim Abbau der Membranstoffe wurden Dextrose und in geringerer Menge Glucosamin erhalten; diese sind nach den Verss. des Vf. die Hauptbestandteile der Membranstoffe bei den fleischigen Pilzen, während Pentosen nur in sehr geringer Quantität vorhanden sind und Galaktose und Mannose ganz zu fehlen scheinen.

3. Im PAc.-Auszug von *Polyporus hispidus* Fr., der auf Eschenbäumen schmarotzt, wurden große Mengen Harz gefunden, die eine rotgelbe, amorphe, spröde Substanz darstellen, die anscheinend ganz aus Harzsäuren besteht. Bei der Kalischmelze liefert sie anscheinend Brenzcatechin. In dem alkoh. Auszug ist neben geringeren Mengen Dextrose u. Cholin hauptsächlich ein *Phlobaphen* enthalten, bei dessen Kalischmelze ebenfalls Brenzcatechin entsteht, so daß das Phlobaphen in genetischem Zusammenhang mit dem Harz zu stehen scheint. Solche Phlobaphene scheinen nun in Pilzen reichlicher vorzukommen, die auf Holz oder Rinden leben, und werden demnach als Umwandlungsprodd. der in den Substraten vorhandenen Tannoide angesprochen. In der Membran wurde neben wenig Glucosamin und Pentosan hauptsächlich Glucose festgestellt. (Monatshefte f. Chemie 41. 443—53. 9/12. [8/7.] 1920.)

FÖRSTER.

3. Tierchemie.

L. G. Kilborn und J. J. R. Macleod, *Beobachtungen über den Glykogengehalt gewisser Invertebraten und Fische*. Bestst. nach PFLÜGERS Verf. ohne Berücksichtigung der Erfahrungen von STARKENSTEIN u. HENZE (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 417; C. 1913. I. 1040) an Asteroiden, Lamellibranchiaten, Crustaceen, Elastobranchiern und Telcostomen. Der Herzmuskel enthielt stets Glykogen, mehr als die Muskeln, bisweilen auch mehr als die Leber. (Quart. Journ. of exp. Physiol. 12. 317—30. 1920. Nauaimo, Mar. Biol. Station. Toronto, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 12—13. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

E. Bachstsz, *Fettsaurer Kalk als Grundlage einer Art von Scintillatio corporis vitrei*. In zwei Fällen erwiesen sich Glaskörpertrübungen als palmitinsäures oder stearinsäures Ca. (Wien. med. Wchschr. 71. 1044—45. 11/6. Wien, I. Univ.-Augenklin.)

BORINSKI.

M. Beau, *Die eiweißartigen Bestandteile der Milch*. V. schlägt Einteilung in 3 Gruppen vor: *Lactein* (Summe der eiweißartigen Bestandteile in der unveränderten Milch), *Casein* (Prod. der Gerinnung mittels Lab oder einer Säure in der Kälte), *Albumin* (durch Gerinnung des Serums in der Hitze). (Lait I. 19—26; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 18. Ref. UNGERER)

SPIEGEL.

W. Biedermann, *Über die Natur diastastischer Fermente*. Der Inhalt deckt sich mit dem einer bereits früher (Fermentforschung 4. 359; C. 1921. III. 358) referierten Abhandlung. (Münch. med. Wchschr. 68. 692—93. 10/6. Jena.) Sp.

Rud. Oehler, *Wirkung von Bakteriengiften auf Ciliaten*. Colpoda Steini, Colpoda cucullus und Colpidium colpoda ließen sich in Reinzucht mit B. coli, Heu- und Diphtheriebacillen in reiner und verd. Bouillon züchten. Nach 10—40 Tagen verfallen die Zuchten unter Veränderungen vornehmlich des Endoplasmas (Körnung, B. von Vacuolen). Dabei zeigen die Zuchten mit Diphtheriebacillen keine anderen Erscheinungen als diejenigen mit nichttoxischen Bakterien, eine besondere Wrkg. des Diphtherietoxins ist also nicht nachweisbar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 494—500. 7/8. Frankfurt a/M., GEORG SPEYER-Haus.) Sp.

4. Tierphysiologie.

Albert Bencke, *Der heutige Stand der Vitaminforschung*. Kurzer Überblick über die Entw. der Vitaminlehre. (Umschau 25. 282—83. 21/5.) BORINSKI.

J. B. Orr und **J. P. Kinloch**, *Über die Schätzung des physiologischen Verbrauchs bei Muskelarbeit* (vgl. HILL und CAMPBELL, Brit. Medical Journal 1921. I. 733; C. 1921. III. 238). **WALLER** und **DE DECKER** (Brit. Med. 1921. I. 669; C. 1921. III. 238) haben bei ihrer Best. des Verbrauchs bei bestimmter Muskeltätigkeit vernachlässigt, daß der calorische Wert der ausgeatmeten CO_2 mit dem respiratorischen Quotienten sehr wechselt. Vff. zeigen, daß bei respiratorischen Quotienten 0,75 diese Zahl 4,35, bei 0,90 schon 5,07 Calorien beträgt; wenn man einen konstanten Mittelwert von 0,85 ansetzt, hat man 15%, hier nur 1% Fehler. Bekanntlich muß man auch bei Berechnung aus dem CO_2 -Verbrauch unter genauer Inrechnungstellung der respiratorischen Quotienten CO_2 -Auswaschung durch Polypnoe und anderes beachten. Die Angaben der Vff. zeigen von neuem, daß die Schätzung allein aus der CO_2 ungenau ist. (Brit. Medical Journal 1921. II. 39—40. Aberdeen.) MÜ.

A. D. Waller und **G. de Decker**, *Der physiologische Verbrauch (CO_2 -Abgabe) beim Marsch auf der Treibahn und auf festem Boden*. (Vgl. Brit. Medical Journal 1921. I. 669; C. 1921. III. 238.) 4 Verss. an marschierenden Soldaten. Marscharbeit horizontal 14,51 (nach Abzug des Ruhewertes) ccm CO_2 pro Sekunde = 0,19 ccm CO_2 pro kg. Auf der Treibahn steigt der Verbrauch mit zunehmender Ermüdung stärker, als auf einer festen Bahn. (C. r. soc. de biologie 84. 910—12. 21/5.* London.) MÜLLER.

Julius Hirsch, *Zur Kenntnis des oxydativen Zuckerabbaues im Tierkörper*. (Vorläufige Mitteilung.) Dem Vff. ist es zum ersten Male gelungen, CH_2COH als Zwischenprod. beim Zuckerabbau im Tierkörper in Form eines krystallisierenden Derivats zu fassen. Zu den Verss. wurde glykogenreiche Froschmuskulatur verwendet, die bei Ggw. von *Dimedon* (*Dimethylhydroresorcin*) in einer 1,8%igen K_2HPO_4 -Lsg. mit O_2 behandelt wurde. Die Isolierung des Kondensationsprod. von CH_2COH mit 2 Mol. *Dimedon*, *Aldomedon* genannt, bietet wegen seiner Lipoidlöslichkeit einige Schwierigkeiten. Die Trennung von den beträchtlichen Fettmassen erfolgte durch Einrühren des konz. alkoh. Muskelextrakts in W., wobei das Fett fein emulgiert wird, während sich das *Aldomedon* als krystallinischer Nd. abscheidet, der, einmal aus verd. CH_2OH umgel., bei 139—140° schm. Aus 800 g Froschmuskulatur wurden 0,3 g der Verb. erhalten. (Biochem. Ztschr. 117. 113—16. 17/5. [7/2.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) OHLE.

Karl Hitzenberger und **M. Richter-Quittner**, *Ein Beitrag zum Stoffwechsel bei der vasculären Hypertonie*. In 31 Fällen von Blutdrucksteigerung fand sich der Blutzucker stets erhöht. Doch geht die Drucksteigerung der Höhe des Blutzuckers nicht parallel. Sehr häufig ist dabei auch der Harnsäuregehalt des Blutes erhöht. Die Zuckerschwelle der Nieren ist dabei leicht erhöht. Da bei solchen Fällen durch Arterienpunktion gewonnenes Hirudinplasma auf den Katzendarm die gleiche hemmende Wrkg. ausübt wie kleine Mengen Adrenalin in RINGERScher Lsg., so halten die Vff. als ursächliches Moment der Hypertonie und Hyperglykämie eine Steigerung der Adrenalinsekretion für möglich. (Wien. Arch. f. inn. Med. 2. 189 bis 216. Wien, Kaiserin ELISABETH-Spit.) LESSER.**

E. Boulud und **R. Crémieu**, *Harnsäurestoffwechsel bei Leberkrankheiten*. Im Harn Leberkranker wurden erhöhte Harnsäuremengen gefunden, im Blute n. oder wenig erhöhte, in Ascitesfl. stets sehr hohe. (Journ. de méd. de Lyon 2. 773—78; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 37. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

Henry Prentiss Armsby und **Max Kriss**, *Einige Fundamente der Stallventilation*. Gemeinschaftliche Untersuchungen des Bureau of Animal In-

dustry, des U. S. Departement of Agriculture und des Institutes für Tierernährung des Pennsylvania State College. Auf Veranlassung und unter Mitwrkg. von W. B. Clarkson berechneten Vf. die für die Ventilation der Viehställe notwendige Luftzufuhr unter Grundlegung der von ihnen selbst u. anderen bestimmten Wärmeproduktion unserer Haussäugetiere. Der Berechnung dieser wurde auch mit guter Annäherung das von ARMSBY (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 263; C. 1920. III. 462) ermittelte Verhältnis von CO₂ zur Wärme beim Rindvieh zugrunde gelegt. (Journ. Agricult. Research 21. 343—68. 1/6. Pennsylvania, Agric. Exper. Stat.)

BERJU.

Ernst Brezina und Wilhelm Schmidt, *Über Beziehungen zwischen der Witterung und dem Befinden des Menschen, auf Grund statistischer Erhebungen dargestellt.* Einen unbedingten Einfluß der Witterung auf den Menschen gibt es nicht. (Arch. f. Hyg. 90. 83—97. 3/3.)

BORINSKI.

Paul Werner, *Zur Kenntnis der Generationvorgänge nach der Röntgen- und Radium-Tiefenbestrahlung.* Es wird Material mitgeteilt, aus dem hervorgeht, daß nach Röntgen- oder Ra-Behandlung in den üblichen Dosen auch dann, wenn die Bestrahlung bis zur Amenorrhoe getrieben worden ist, Schwangerschaft noch eintreten kann, und daß weder für den Verlauf der Schwangerschaft, noch für den der Geburt dadurch irgendeine Gefahr zu erwarten ist. Eine gewisse Neigung zum Abortus scheint allerdings zu bestehen. Die Kinder zeigen bei der Geburt keine Schädigung, die auf die vorausgegangene Bestrahlung der Mütter zurückgeführt werden könnte. (Münch. med. Wchschr. 68. 767—68. 24/6. Wien, II. Univ.-Frauenklin.)

BORINSKI.

Manfred Fränkel, *Die Röntgenstrahlenreizdosen in der Medizin und bei der Carcinombekämpfung.* Vf. weist auf die Beziehungen des Bindegewebes zu Thymus und Thyreoidea hin und spricht dem Strahlenreiz auf endokrine Drüsen und Bindegewebszellen eine große Bedeutung zu. (Berl. klin. Wchschr. 58. 698 bis 701. 27/6.)

BORINSKI.

A. Pic, S. Bonnamour und Raymond, „Antikonvulsivische“ Wirkung des Chlorcalciums. Chlorcalcium und Strychnin. Subcutane Injektion von CaCl₂ (1 cem 10%ig. Lsg.) hebt den Strychninkampf beim Frosch auf. Bei gleichzeitiger Injektion mit Strychnin wird der Tetanus verhindert. Diese Gegenwirkung hält über 48 Stdn. an. (C. r. soc. de biologie 85. 96—97. 13/6.* Paris, Fac. de med.) Mü.

K. Yamakami, *Hämolytisches Fieber.* Teil I. *Einfluß der Injektion von hämolytischem Blut.* Teil II. *Einfluß der Erzeugung von Hämolyse in vivo durch Injektion von destilliertem Wasser.* Eine der Rk. auf artfremdes Eiweiß entsprechende Fiebrerrk. tritt bei Kaninchen auf, wenn Blut (eigenes oder von fremden Tieren) nach Hämolyse durch W. oder frisch destilliertes W. eingespritzt wird. Neben Fieber werden Hämoglobin- und Albuminurie beobachtet. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 23. 388. 1920. London, LISTER Inst; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 87. Ref. SCHIFF.)

SPIEGEL.

Otto A. Rösler, *Das Blutbild und die Blutplättchen unter dem Einfluß intravenös injizierten Calciums.* Intravenöse Injektion von Ca-Lactat bewirkte beträchtliche Verschiebung des Leukocytenverhältnisses zugunsten der polynucleären, neutrophilen Zellen, starke Verminderung (bis auf $\frac{1}{2}$) der Blutplättchenzahl und parallel damit Abkürzung der Gerinnungszeit. (Wien. Arch. f. inn. Med. 2. 281—92. Graz, Med. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 50. Ref. v. KRÜGER.) Sr.

Josef Schüller, *Über physiologische und pharmakologische Versuche am Rectum des Frosches.* Die Bewegungen des isolierten, in Salzlg. überlebenden Froschrectumpräparates werden nach der reizphysiologischen und pharmakologischen Seite hin untersucht. In seiner Reizbeantwortung zeigt es einen ziemlich weitgehenden Parallelismus mit dem Verh. des Herzmuskels. In pharmakologischer

Beziehung verhält es sich im wesentlichen wie die üblichen Darmpräparate. Bemerkenswert ist der eigentümliche Antagonismus superponierter parasymphischer Erregungsmittel, z. B. von Pilocarpin gegenüber Valearin, von Tetraäthylammoniumchlorid gegenüber Arecolin, Valearin usw. und eine erregende Wrkg. höherer Atropindosen, wie bei Warmblüterdarmpreparaten. Andere Alkanolamine, besonders Cocain und Stovain, zeigen ähnliche Erregungseffekte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 196—241. 21/6. Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Boruttan, *Die Verwendung von Isopropylalkohol zu hygienischen und kosmetischen Zwecken*. Es stehen der Verwendung des Isopropylalkohols zu hygienisch-kosmetischen Zwecken keinerlei Bedenken entgegen. Auch von gelegentlichem Verschlucken mäßiger Mengen des Stoffes sind schädliche Folgen nicht zu befürchten. (Dtsch. med. Wechr. 47. 747—48. 30/6. Berlin.) BOBINSKI.

Paul Engelen, *Pulsdruckmessungen nach Alkoholaufnahme*. Nach 7,5—10 cem 50%ig. A. ergaben sich keine gesetzmäßigen Änderungen des Pulsdrucks. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 570—71. 16/7. Düsseldorf, Marienhospital.) SPIEGEL.

Heinrich Guthmann, *Intrakardiale Einspritzung von Adrenalin-Strophanthin bei akuten Herzlähmungen*. Beschreibung von 5 Fällen, in denen das Verf. angewendet wurde. Da die Wrkg. nur in einem Anreiz auf das Herz besteht, muß das Verf. versagen, wenn es nicht gelingt, die Ursache der Herzschwäche, bezw. des Herzstillstandes in kurzer Zeit nach der Injektion zu beheben. (Münch. med. Wechr. 68. 729—30. 17/6. Erlangen, Univ.-Frauenklin.) BOBINSKI.

Hermann Franzel, *Bekämpfung des Narkose-Herzstillstandes durch intrakardiale Adrenalininjektion*. Wo der Herzstillstand ausschließlich oder vorwiegend durch das Narkoticum hervorgerufen war, wurde in einer Anzahl von Fällen die intrakardiale Adrenalininjektion mit Dauererfolg ausgeführt. Schädigungen durch das Adrenalin konnten nicht beobachtet werden. (Münch. med. Wechr. 68. 730—32. 17/6. Greifswald, Univ.-Klinik u. Poliklinik f. Ohren-, Nasen- u. Halskrankh.) BORINSKI.

Angelo Dazzi, *Die Wirkung des Adrenalins auf das Blut*. Die Einspritzung von 1 mg Adrenalin bewirkt beim Menschen eine leichte und vorübergehende Zunahme der Erythrocyten, eine etwas stärkere und länger dauernde der Leukocyten und besonders der Lymphocyten. Bei Malariakranken kann man durch Adrenalin den Milztumor verkleinern und das Auftreten von Plasmodien im Blut hervorrufen. Die Befunde werden durch direkte Adrenalinwrkg. auf die glatte Muskulatur der Milz und der Knochenmarksblutgefäße erklärt. (Morgagni 64. 93—112. Parma, Univ.) LAQUEE.*

W. Devrient, *Zur Frage über das Schicksal der Salicylsäure und einiger ihrer Derivate im Organismus*. Mit der colorimetrischen Salicylsäurebest. von SAUERLAND (Biochem. Ztschr. 40. 56; C. 1912. II. 140.) wird festgestellt, daß oral verabreichte Salicylsäure nur zum geringen Teil, welcher 14,86% nicht übersteigt, im Harn zur Ausscheidung gelangt. Personen verschiedenen Alters zeigen in dieser Beziehung keinen Unterschied. Digeriert man Salicylsäure mit zerkleinerten Organen (Leber, Placenta) bei Ggw. von Chlf., so läßt sie sich mit salzsaurem A. nur unvollständig wieder extrahieren. Ein Teil wird wahrscheinlich durch Adsorption in den Geweben festgehalten. Auch aus einer 5%ig. Gelatinelsg. konnten nur 44, bezw. 39%, der zugesetzten Salicylsäure extrahiert werden. Aspirin wird vom Menschen teils unverändert, teils als Salicylsäure ausgeschieden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 242—55. 24/6. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GU.

Theo Demmer, *Campher-Phlegmonen bei Grippe*. Bei Grippekranken ist injiziertes Campheröl nach mehreren Wochen nicht resorbiert worden. Es haben sich an der Injektionsstelle infiltrative und schwere phlegmonöse Prozesse gebildet, die längere Zeit nach scheinbarem Abklingen der Infektion auftraten. Gute Er-

fahrungen wurden mit Campherw. gemacht, das intravenös injiziert wird. Empfehlung von Campherbenzoe innerlich und Cadechol (BOEHRINGER). (Berl. klin. Wchschr. 58. 704—6. 27/6. Frankfurt a. M., Städt. Krankenh. Sandhof.) BORINSKI.

Henri Fredericq und Adrien Descamps, *Das Koffein, ein den Sympathicus lähmendes Gift*. Beim Kaninchen hört die Ohrgefäßerweiterung und Pupillerverengung auf Halssympathicusreiz auf nach 12 ccm 2—4%ig. Lsg. von Coffeinum natriobenzoicum. Da Kaffein die Acceleranswrkg. aufhebt und die Herzvaguswrkg. verstärkt, ist es der Antagonist des Adrenalins. Die auf Kaffein erfolgenden Durchfälle sind danach auch Folge einer Sympathicuslähmung. (C. r. soc. de biologie 85. 13—14. 4/6. [28/5.*] Gent, Physiol. Inst.) MÜLLER.

C. Heymans und Et. Maigre, *Wirkung des Methylenblaus auf den herzhemmenden Apparat des Frosches*. (Vgl. MAIGRE, C. r. soc. de biologie 82. 845; C. 1919. III. 728.) Methylenblau ist ein Antagonist von Strychnin. Es hebt die Erregbarkeit des Herzvagus beim Frosch auf (0,4 ccm 1%ig. Lsg.), erhöht aber bei Vagusreiz den Tonus infolge sympathischer Mitreizung. Auf den Ischiadicus wirkt Methylenblau nicht lähmend. Die Stanniusligatur bleibt wirksam im Gegensatz zur Muscarin-Cholingruppe und zu Pituitrin. Pilocarpin wirkt nicht antagonistisch. (C. r. soc. de biologie 85. 45—48. 11/6.* Paris, Collège de France.) MÜLLER.

R. Klinger, *Beiträge zur pharmakologischen Wirkung des Guanidins*. Vgl. vergleicht im Zusammenhang mit früheren Studien (Grenzgeb. d. Chir. und inn. Med. 32. Heft 3 u. 4.) über postoperative Tetanie bei Katzen, die Symptome und den Verlauf der Vergiftung durch Guanidin, Methylguanidin und Dimethylguanidin. Die methylierten Guanidine wurden in Dosen von 20—33 mg, das Guanidincarbonat bis zu 0,23 g intraperitoneal verabreicht. Die akut tödlichen Dosen betragen bei Katzen von 1—2 kg 0,1—0,2 g, bei Ratten von ca. 100—150 g, 0,015—0,030 g. Die Substanzen bewirkten baldiges Erbrechen, Steigerung der motorischen und psychischen Erregbarkeit, Muskelkrämpfe, vermehrte Speichelsekretion, Pupillenerweiterung. Die Erscheinungen bilden sich meist im Verlauf einiger Stdn. bis zur vollen Höhe aus und führen dann in der Regel zum Tode. Bisweilen verlaufen die Vergiftungen subakut. Das Krankheitsbild ist demjenigen der postoperativen Tetanie sehr ähnlich, so daß bei dieser die Beteiligung guanidinähnlicher Stoffe anzunehmen ist. Die guanidinvergifteten Tiere unterscheiden sich jedoch von den parathyreopriven dadurch, daß sie schon nach 2—3 Tagen Appetit zeigen und von den Ca-Salzen verschieden beeinflußt werden. Diese bewirken an den operierten Tieren eine fast sofortige Wiederherstellung der Gesundheit, versagen jedoch vollständig bei der Guanidin- und Dimethylguanidinvergiftung. Der Verlauf der Vergiftung ist bei Ratten ein anderer als bei Katzen und unterscheidet sich wesentlich von demjenigen parathyreopriver Tiere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 129 bis 142. 21/6. Zürich. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Frank und R. Alexander Katz, *Zur Lehre vom Muskeltonus*. I. Über die Aufhebung des Muskeltonus durch Cocain und Novocain. (Nicotin-Cocainantagonismus.) Vgl. benutzte die Nicotinkontraktur, um den Angriffspunkt der bereits von anderen Forschern beobachteten tonolytischen Cocainwrkg. näher zu bestimmen. Nach Durchschneidung des Plexus brachialis u. nachfolgender Nerven degeneration bewirkt Injektion von 2,5 mg Nicotin am Frosch infolge Reizung der rezeptiven Substanz eine Tonussteigerung. Diese Nicotinkontraktur wurde durch Injektion von 3—4 mg Cocain behoben. Wurde vorher Cocain injiziert oder appliziert, so erwies sich Nicotin wirkungslos. Der Nicotin-Cocainantagonismus ließ sich auch am überlebenden Muskel demonstrieren. Der Angriffspunkt des Cocains kann daher kein nervöser sein. Dagegen wird die Kontraktion, welche durch 1%ig. BaCl₂-Lsg. an den Beinmuskeln der Kröte oder am überlebenden Sartorius des Frosches erzeugt wird, nicht beeinflußt. Die Ba-Salze greifen also peripherer

an als Nicotin und Cocain. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 149—67. 21/6. Breslau, Med. Klin. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

E. Frank und R. Stern, *Zur Lehre vom Muskeltonus. II. Über den Angriffspunkt des Guanidins und Methylguanidins bei der Erzeugung motorischer Reizerscheinungen.* (Guanidin-Cocainantagonismus.) (1. Mitt. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. s. vorst. Ref.) Injiziert man einer R. esculenta von ca. 30 g ungefähr $\frac{1}{4}$ der letalen Dosis = 0,004—0,005 g Guanidinchlorhydrat, so beobachtet man neben den charakteristischen fibrillären Zuckungen Kontraktionen ganzer Muskeln. Bei der Kröte sind namentlich letztere ausgeprägt, während die fascikulären Zuckungen in den Hintergrund treten. Vff. bezeichnen diese, in einer Alteration des Tonus-substrates oder Sarkoplasmas bestehenden Zuckungen, als tonogene oder sarkoplasmatische Fibrillenaktion. Injiziert man den guanidinvergifteten Tieren geringe Mengen von Cocain oder Novocain (0,001 g pro 10 g Tier), welche die Erregbarkeit der motorischen Nerven nicht herabzusetzen vermögen, so wird der durch Guanidin erhöhte Tonus in wenigen Minuten aufgehoben, und das eigenartige Muskelspiel beseitigt. Dieser Antagonismus des Cocains gegenüber dem Guanidin zeigt sich auch bei Umkehr der Versuchsanordnung. Das Guanidinzucken kommt nicht zu stande, wenn das Versuchstier vorher mit der verd. Cocainlsg. behandelt worden ist. Die Cocainwrkg. ist jedoch nicht so anhaltend wie die des Guanidins, welche nach einigen Stdn. wieder auftritt und durch Cocain erneut beseitigt werden kann. Auch die Guanidinzuckungen isolierter Muskeln, wie sie in optimaler Weise durch 0,5 $\frac{1}{2}$ g. Lsgg. hervorgerufen werden, lassen sich durch Cocainlsg. 1:900 rasch aufheben. Es scheint, daß die rezeptive Substanz des Sarkoplasmas, an welcher die Guanidinwrkg. und der antagonistische Effekt des Cocains ansetzt, mit dem parasympathischen motorischen Tonusnerv in Verbindung steht. Die Guanidinzuckungen werden nämlich durch 0,01 g Atropin pro 50 g Tier, durch Atropinlsgg. 1:1000 an isolierten Organen, aufgehoben. *l-Hyoscyamin* wirkt doppelt so stark. *Methylguanidin* verhält sich qualitativ wie Guanidin. Es ist jedoch giftiger. An Warmblütern verursacht weder Guanidin, noch Methylguanidin fascikuläre Muskelzuckungen. Hier hat Physostigmin die entsprechende Wrkg. (Arch. f. exp. Pathol. 90. 168—79. 21/6. Breslau, Med. Klin.)

GUGGENHEIM.

Gustav Guist, *Über das Verhalten heller und dunkler Regenbogenhäute auf Homatropin und Atropin.* Alle hellen Regenbogenhäute weisen Krypten auf und sind mit Homatropin zu lähmen. Die Pupille erweitert sich gewöhnlich auf 7—8 mm. Die dunklen (braunen) Regenbogenhäute haben entweder teilweise Krypten oder keine Krypten. Diejenigen mit Krypten werden durch Homatropin gelähmt. Sie erweitern sich genau so, wie die hellen, wenn das Relief zart ist, jedoch nicht über 4—5 mm, wenn das Relief derb ist. Die braunen Regenbogenhäute ohne Krypten reagieren auf Homatropin weiter und können nur mit Atropin gelähmt werden. (Wien. med. Wechschr. 71. 1055—58. 11/6. Wien, II. Univ.-Augenklin.) Bo.

Th. Kreis, *Klinische Untersuchungen über Vagotonie und Sympathicotonie.* Subcutane Injektionen von 0,01 g Pilocarpin, 0,5 g Adrenalinlsg. 1:1000 und 0,05 mg Atropin an völlig nüchterne Patienten ergibt bei Beobachtung des Pupillenphänomens, der Pulsfrequenz, des Blutdrucks, der Dermographie, der Schweißbildung und der Leukozytenzahländerung klare Antwort, ob Störungen im Vagus- oder Sympathicusgebiet vorliegen. Bei letzterer ist Pilocarpin wirkungslos, Atropin ohne Pulsverlangsamung. Adrenalin steigert den Blutdruck. Bei Vagotonie wirkt Pilocarpin noch nach Adrenalin oder Atropin. Cl-Ausschüttung findet bei Vagotonie nach Atropin, bei Sympathicotonie dagegen nach Pilocarpin Verminderung der Cl-Ausfuhr im Harn statt. N. sind die Wrkgg. viel weniger ausgesprochen. (C. r. soc. de biologie 85. 114—15. 18/6. [10/6.*] Straßburg, Frauenklinik.) MÜLLER.

Viktor Pranter, *Kasuistische Mitteilung zur Behandlung der Psoriasis.* Be-

richt über einen Fall von Psoriasis, bei dem mit wenigen Injektionen von *Emetinum hydrochloricum* rascheste Abheilung einer schweren Eruption erzielt wurde. (Wien. klin. Wchschr. 34. 303. 23/6. Wien, Krankenh. d. Barmherzigen Brüder.) Bo.

C. A. Pannett und C. M. Wilson, Der Einfluß von Gallensäuren auf die Magenfunktion. Na-Taurocholat, in geringer Menge der Nahrung zugesetzt, bewirkt abnorm rasche Entleerung des Magens. (Brit. Journ. of exp. Pathol. 2. 70—74; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 43. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

Aman, Zur Proteinkörpertherapie mit Albusol, einem Eiweißkörper, der keine örtliche Reaktion und keine Anaphylaxie verursacht. In der Milch und dem Casein finden sich Salze, die kolloidchemisch antagonistisch wirken (kolloidlockernd und kolloiddichtend). Albusol (Herst. Chemische Fabrik Dr. IVO DEIGLMAYR, München 25) besitzt diesen Nachteil nicht. Es wird aus möglichst steril gewonnener Milch hergestellt. Vorhandene Fermente werden, soweit als möglich, durch Erhitzen auf 100° unwirksam gemacht. Bei der Prüfung erwies es sich als steril und ungiftig für Tiere. Bei Überempfindlichkeitsverss. ging kein einziges der präparierten Tiere nach Reinjektion zugrunde. (Münch. med. Wchschr. 68. 743—44. 17/6. München, II. Gynäkol. Klin. d. Univ.) BORINSKI.

J.-C. Galan, Wirkung von Hypophysenextrakten auf die Magenmotilität. Verss. am isolierten und im Körper verbliebenen Froschmagen zeigen, daß kleine Mengen Pituitrin erregen, große hemmen, aber das letzte ist die Folge der Chloretonbeimischung im käuflichen Präparat. Frische Extrakte erregen in kleiner Dose und führen in großer zu starker tonischer Kontraktur, denen starke rhythmische Zuckungen folgen. Beim chloralosierte Hunde bewirkt der Extrakt nach kurzer Abnahme starke und bleibende Zunahme der Kontraktionen des in situ gebliebenen Magens. (C. r. soc. de biologie 85. 32—33. 4/6. [4/4.*] Buenos-Aires, Bakteriolog. Inst.) MÜLLER.

B. A. Houssay, Die Widersprüche der Arbeiten über die Wirkung der Hypophysenextrakte. (Vgl. GALAN, C. r. soc. de biologie 85. 32; vorst. Ref.) Langes Kochen zerstört die Extrakte, besonders in nicht ganz neutralem Medium. Extrakte mit A.Ä., dann mit CHCl₃, vermindert die erschlaffende Wrkg. — Beim Aufbewahren verschwindet zuerst die blutdrucksteigernde Wrkg., dann die Herzwrg., später die Erregung der glatten Muskulatur, zuletzt die Wrkg. auf Milchdrüse und Atemzentrum. — Chloreton verändert die Wrkg. Man sollte es nicht zusetzen. — Der gleiche Extrakt wirkt diuretisch bei Hund und Katze, hemmt die Nierentätigkeit bei Kaninchen und Meerschweinchen. Tiefe Narkose oder Shock hindert die Wrkg. — Aus den bisher bekannten Extraktwrkgg. darf man keinerlei Schlüsse auf die Funktion der Drüse im Körper ziehen. (C. r. soc. de biologie 85. 33—34. 4/6. [4/4.*] Buenos Aires, Physiol. Inst.) MÜLLER.

B. A. Houssay, Die Nebennieren wirken in keiner Weise auf die Entstehung der Gefäßwirkung von Hypophysenextrakt. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 33; vorst. Ref.) Intravenöse Injektion von Pituitrin bewirkt bei Handen Blutdrucksteigerung und Pulsfrequenzabnahme, gleich, ob die Nebennierenvenen verschlossen oder offen sind. (C. r. soc. de biologie 85. 35. 4/6. [4/4.*] Buenos Aires, Physiol. Inst.) MÜLLER.

B. Legendre, Wirkung von Chloral und Chloralose auf die Nervenfasern. 2%,ig. Chlorallsg. erzeugt in isotonischer Lsg. nach 15 Minuten Quellung der Nerven, Myelinzerfall zugleich mit Aufhören der elektrischen Erregbarkeit. In 1%,ig. Lsg. beginnt die Quellung des Myelins nach 8 Minuten, starker Zerfall nach 12 Minuten. In 0,5%,ig. Lsg., die die Erregbarkeit nicht aufhebt, sind die morphologischen Erscheinungen noch vorhanden, aber weniger intensiv. — Chloralose wirkt weder morphologisch, noch auf die Erregbarkeit der Nerven. (0,8%,ig. Lsg. 1 Stde.) (C. r. soc. de biologie 85. 44—45. 11/6*. Paris, Handelshochschule.) MÜLLER.

Wilhelm Möhrke, *Über die Wirkung einiger Arzneimittel auf die Schmerzempfindung*. Mittels der von ihm ausgearbeiteten Tauchmethode bestimmte Vf. den Schwellenwert und das erträgliche Maximum des durch elektrischen Strom erzeugten Schmerzes nach Injektion gleicher und äquimolekularer Mengen analgetischer Alkaloide und Alkaloidgemische: 7 und 10 mg Morphium, und 7 und 10 mg Narkotin, 10 und 20 mg Narkophin, 0,75 und 1,5 ccm Amnesin (Kombination aus Narkophin und Chinin), welche Präparate an aufeinanderfolgenden Tagen in verschiedenen Zyklen mit wechselnder Reihenfolge derselben Person 20 Min. vor dem Vers. subcutan in den Arm injiziert wurden. Nach den Morphiuminjektionen zeigen sich die Schmerzschwellen etwa um das Doppelte erhöht. Narkotin hat keine merkliche Wrkg., die Schmerzschwellen werden eher etwas herabgesetzt. Bei der Herabsetzung der Schmerzempfindung durch Narkophin handelt es sich um einen potenzierten Synergismus, indem sich die Wrkg. des Morphins auf das 4—7-fache steigert. Amnesin verhält sich wie Narkophin. Das in ihm enthaltene Chinin wirkt weder synergistisch. noch antagonistisch. Nach 5—6 Injektionen von Morphin oder morphinhaltigen Präparaten tritt bei Menschen eine Gewöhnung an das Morphin ein, die durch die relativ niedrigen Schmerzschwellenwerte nach diesen Injektionen objektiv nachweisbar ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 180—95. 21/6.) Gu.

Hans H. Meyer, *Theorie der Narkose*. Vortrag über Wesen und Entw. der Narkose. Da durch Chlf.-Narkose regelmäßig, wenn auch meist nicht erkennbar, nachteilige Gewebsentartung, namentlich in der Leber und im Herzen, auftritt, ist sie durch Ä. oder Dichloren-(Dichloräthyl)-Narkose zu ersetzen. Es besteht ein gesetzmäßiges Größenverhältnis zwischen narkotischer Wirksamkeit und Fettlöslichkeit, bezw. dem Verteilungsverhältnis, nach welchem das Narkotikum aus dem zuführenden Medium oder Lösungsmittel in das Fett, d. h. die Zellipoide, übergeht. Aus der wirksamen Konz. und der Fettlöslichkeit läßt sich der bei der Narkose eingetretene Gehalt der Zellipoide an narkotischem Stoff berechnen. Dieser kritische Gehalt ist für alle indifferenten Narkotica annähernd gleichgroß und beträgt ca. 0,06 Grammolekel pro Liter Lipoid. Daraus folgt, daß es sich bei der narkotischen Wrkg. nicht um eine chemische, sondern um eine rein physikalische Rk. handelt, und zwar um eine F.-Erniedrigung (Erweichung) der Zellipoide bestimmten Grades, bedingt durch die Lsg. von 0,06 Molen eines beliebigen indifferenten Stoffes in ihnen. (Wien. klin. Wchschr. 34. 300—1. 23/6.) BORINSKI.

F. Gudzent, *Über „Lytophan“, eine Phenylchinolindicarbonsäure*. Das Präparat, $C_{17}H_{11}O_4N$, ist für Tiere erheblich weniger giftig als Atophan, bewirkt beim Menschen Mehrausscheidung von Harnsäure und Purinbasen im Harn ohne deutliche Änderungen im Blute. Bei Gicht, Migräne, Rheumatismus, Neuralgie u. Lumbago wurden in $\frac{2}{3}$ der Fälle deutliche Erfolge mit je 3—4 g an je zwei aufeinanderfolgenden Tagen erreicht. (Therapie d. Gegenwart 62. 127—29. Berlin, I. med. Klin. der Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 96. Ref. BÜRGER.) SP.

Fritz Pregl, *Über eine in der praktischen Medizin verwendbare Jodlösung*. Vortrag, in dem über die bisherigen günstigen Erfahrungen mit der PREGLSchen Jodlg. berichtet wird. Angabe der Anwendungsweisen für verschiedene Zwecke. Das Präparat stellt ein wss. Lösungsgemenge von ca. 0,035—0,04% freiem J und verschiedenen Jodverb. dar. Es enthält neben Na-Ionen und freiem J, J-Ionen, Hypojodit- und Jodationen, sonst keine körperfremden Bestandteile. Säuren, auch schwach dissoziierte, machen aus der Lsg. J frei. Eine Ausnahme bildet die Borsäure. Die Prüfung der Desinfektionswrkg. ergab sichere Abtötung erst bei 10%. Herst.: Chem.-pharmaz. Werke des Landes Steiermark, Graz). Günstige Erfolge wurden beobachtet bei Pyelitis, Sepsis, Rheumatismus, Grippepneumonien, Encephalitis lethargica. (Wien. klin. Wchschr. 34. 288—89. 16/6. Graz, Med.-Chem. Inst.) BORINSKI.

Heinz und Schanwecker, *Formoformstreupulver als schweißwirdiges, desodorierendes Mittel*. Vergleichende Verss. über festen Paraformaldehyd und wss. Formalinlag. Empfehlung von Formoform, einer Mischung von Paraformaldehyd mit Talcum (Herst.: Chemische Fabrik KREWEL & Co. in Köln a. Rh.). (Dtsch. med. Wchschr. 47. 713—14. 23/6. Erlangen, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Paul Voormann, *Über Argochrom bei weiblicher Gonorrhoe*. Argochrom besitzt eine sichere Wrkg. bei Cervixgonorrhoe. Ein Nachteil des Präparates ist seine ungünstige Wrkg. auf die Venenwandung. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 714—15. 23/6. Elberfeld. Städt. Krankenanst.) BORINSKI.

F. Neufeld, *Zur Frage der antivenerischen Prophylaxe*. Kritische Bemerkungen zu den Ausführungen von SCHUMACHER. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 626; C. 1921. III. 372). (Dtsch. med. Wchschr. 47. 737—38. 30/6.) BORINSKI.

C. H. Browning und R. Gulbranson, *Das antiseptische Vermögen des Acriflavins unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Ergebnisse bei der Prüfung von Antisepticiis*. Im Gegensatz zu $HgCl_2$ zeigt Acriflavin (*Trypaflavin*) stärkere Wrkg. bei alkal. Rk. Vollständige Wachstumshemmung ergaben in auf 60° erhitztem Rinderserum, bezw. in Peptonw. bei $pH = 7,2-7,8$ gegen *Bact. coli* 1:100000 (1:20000), gegen *Staphyloc. aureus* 1:200000. Verschiedene Handelspräparate von Trypaflavin zeigten gleiche antiseptische Wirksamkeit bei teilweise verschieden starker Reizwrkg. auf die Augenbindehaut. Die antiseptische Wrkg. ist unabhängig von der Bakterienmenge. (Brit. Journ. of exp. Pathol. 2. 95—102. Glasgow, Univ.; Western Infirm. London, Middlesex Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 96. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Heinrich Hanke, *Eisen-Elarson bei anämischen Zuständen*. Bericht über gute Erfahrungen. (Wien. med. Wchschr. 71. 654—55. 2/4. Wien.) BORINSKI.

Paul Tachau, *Zur Kritik des Salvarsanikterus, besonders des Spätikterus nach Salvarsan*. Vf. lehnt den Begriff des Salvarsanikterus ab. Es sollte auch bezüglich der Therapie unterschieden werden, ob es sich um einen syphilitischen oder andersartigen Ikterus handelt. Die Möglichkeit, daß Salvarsan gelegentlich die an sich schon geschädigte Leber übermäßig belasten kann, wird nicht bestritten. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 677—79. 16/6. 711—12. 23/6. Braunschweig.) BORINSKI.

René Saceghem, *Das Petroleum bei der Behandlung des Feбри recurrens und der Trypanosomeninfektion*. 0,3g Salvarsan oder Neosalvarsan heilen den ersten Fieberanfall des Rückfallfiebers absol. sicher. Bei veralteten Fällen wird 4 Tage lang je 2mal 1 großer Löffel Petroleum per os gegeben. Es hilft sehr oft. Bei tierischen Trypanosomenkrankheiten sah Vf. keine Wrkg. außer einer abführenden. Intra-venös ist es auch ohne Heilefekt. (C. r. soc. de biologie 85. 11—12. 4/6. [28/5.*] Ruanda, Veterin.-Lab.) MÜLLER.

S. Hildesheimer, *Über die Wirkung des Chlorylens (Kahlbaum) auf die normale und entzündlich veränderte Hornhaut des Menschen*. Die Empfindlichkeit des Hornhautepithels wurde durch Chloryleninhalation sehr erheblich herabgesetzt, in 8 Fällen völlig aufgehoben. Schädigungen traten auch bei längerem Gebrauch nicht auf. Bei entzündlichen Erkrankungen des Auges, speziell der Hornhaut, wurden günstige Erfolge beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 748—49. 30/6. Berlin.) BORINSKI.

J. Kawamura, *Über Anilinvergiftungen*. Fortsetzung der früheren (Wien. med. Wchschr. 71. 597; C. 1921. III. 133) Mitteilungen. Kurze Literaturzusammenstellung und Angaben über die Therapie der Anilinvergiftungen. (Wien. med. Wchschr. 71. 644—49. 2/4. Tokio.) BORINSKI.

Maurice Niclonx, *Technik der Sauerstoffatmung. Anwendung auf die Behandlung eines Falles von schwerer Leuchtgasvergiftung*. Bei frischer Leuchtgasvergiftung mit Krämpfen, Besinnungslosigkeit waren $1\frac{1}{2}$ Stde. nach dem Unfall $37,1\%$

des Gesamthämoglobins mit CO gesättigt. Nach O_2 -Atmung ging diese Zahl schnell zurück. Am folgenden Tag war kein CO mehr im Blut. Wie Vf. schon früher gefunden, ist noch bei 43% Sättigung das Leben zu retten, bei 60–70% die Grenze. (C. r. soc. de biologie 85. 120–23. 18/6. [10/6.*] Straßburg, Physiol.-chem. Inst.)
MÜLLER.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Frederick S. Hammett, *Kreatin und Muskeltonus beim Menschen*. Beobachtungen bei Untere. des Blutes von Kranken mit katatonischem Stupor weisen auf ursächlichen Zusammenhang zwischen Vermehrung des Kreatins und wiederkehrendem Muskeltonus hin. (Journ. of the Amer. med. assoc. 76. 502–3; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 37. Ref. RIESSER.)
SPIEGEL.

P. G. Unna und E. T. Wissig, *Neue Untersuchungen über den Bau der Magenschleimhaut*. Vf. bezweifeln nach ihren Befunden die Richtigkeit der Theorie, die den Hauptzellen die B. des Pepsins zuschreibt. Deren Hauptinhalt ist ein in den Belegstellen fehlendes Granuloplasma, die chemisch bereits gut bekannte „Zellalbumose“, kurz *Cytose* genannt; daneben lassen sich mit $KMnO_4$ noch stark reduzierende Granula von bisher unbekannter Funktion nachweisen. Im Rattenmagen wurden, die Magendrüsen umgebend, eigentümliche eosinophile, gegen alkal. Trypsinlg. besonders widerstandsfähige Zellen (Y-Zellen) gefunden, deren Verbreitung im Tierreich noch geprüft werden muß. (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 231. 519; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 41. Ref. SCHEUNERT.) SP.

O. M. Pico und J. J. Murtagh, *Wirkung der Nierenentnervung auf die Wasserdiurese*. Unter genau gleicher W.-Zufuhr scheiden Hunde, deren Nierenerven gestört sind, weniger Harn aus als vor der Operation, aber doch mehr Cl als n. Sofort nach der W.-Zufuhr gemessen, ist die Diurese auch kleiner als n. (C. r. soc. de biologie 85. 36. 4/6. [4/4.*] Buenos Aires, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Fritz Hildebrandt, *Über den Einfluß der Vagusdurchschneidung auf die Zuckerausscheidung in der Niere*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 88. 80; C. 1921. I. 462.) Die Vagusdurchschneidung bewirkt an Kaninchen eine bedeutende Herabsetzung der Sekretionsschwelle. Die Tiere scheiden im Durchschnitt nach der Operation bei einem Blutzuckerwert von 0,22% prozentual im Harn dieselbe Menge Zucker aus, wie vor der Operation bei einem Blutzuckerwert von über 0,3%. Es handelt sich dabei nicht um eine Erleichterung der Ausschwemmung, da die Harnmengen bei den operierten Tieren bedeutend geringer waren als vor der Operation nach den Adrenalininjektionen. Die Vagusdurchschneidung beseitigt daher offenbar einen hemmenden Einfluß auf die Zuckerausscheidung in der Niere. Umgekehrt hält es Vf. für möglich, daß durch einen verstärkten Vagustonus eine erhöhte Zuckerdichtigkeit herbeigeführt werden könnte, und daß das im Verlauf eines Diabetes immer stärker werdende Mißverhältnis zwischen Hyperglykämie und Stärke der Glucosurie auf nervösen Einfluß zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 90. 142–48. 21/6. Heidelberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GU.

G. N. Stewart und J. M. Rogoff, *Die Epinephrinausfuhr, geschätzt nach Blutsammlung ohne Eröffnung des Bauches*. Bei Hunden kann die linke lumbosuprarenale Vene extraperitoneal freigelegt und eine Kanüle nach der Nebenniere und Vena cava eingelegt werden. Das so gesammelte Nebennierenblut hat, gemessen am isolierten Darmmuskel, etwa den gleichen Adrenalingehalt, wie nach Eröffnung der Bauchhöhle gesammeltes. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 48. 397; C. 1919. III. 624.) (Amer. Journ. Physiol. 58. 213–19. 1/5. [15/2]. Western Reserve Univ. Cushing Lab.)
MÜLLER.

G. N. Stewart und J. M. Rogoff, *Postoperative Entleerung des Adrenalingehalts der Nebennieren*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 58. 213; vorst. Ref.) Beim

Kaninchen fanden Vf. keinen Unterschied im Adrenaliningehalt der Nebenniere gegenüber der Norm, wenn sie in Lokalanästhesie mit Chloräthyl operierten. Gelegentlich erfolgt nach der Operation geringe Adrenalinausschüttung aus der verbleibenden Nebenniere. Bei Allgemeinnarkose ist sie häufiger und durch die Narkose, nicht das Trauma hervorgerufen. — Wenn den Tieren zuvor Schilddrüsen u. Nebenschilddrüsen entfernt waren, ist das Gewicht der Nebennieren im Verhältnis zum Körpergewicht erheblich größer als n. Der Adrenaliningehalt pro g Drüse ist n. Die Adrenalinproduktion pro kg steigt also. Bei 6 von 25 dieser operierten Tiere enthielt die zweite, bei der Tötung entnommene Nebenniere deutlich weniger Adrenalin als die zuvor in Lokalanästhesie entnommene. (Amer. Journ. Physiol. 56. 220—30. 1/5. [15/2.] Western Reserve Univ.) MÜLLER.

Viktor K. Russ und Leopold Kirschner, *Experimentelle Studien über die Funktion der Milz bei der Agglutininproduktion*. Nach Injektion von Antigen 10 Tage nach Entfernung der Milz treten bei Kaninchen die Agglutinine im Blutserum verzögert auf; eine weitere Antigeninjektion löst dann aber noch rascher als bei n. Tieren die kräftige B. von Agglutininen aus. Es wird daraus geschlossen, daß der Milz bei B. der Agglutinine eine nicht unwesentliche Rolle zukommt, die aber vikariierend von anderen Organen übernommen werden kann. Bei bereits immunisierten Tieren verursacht Splenektomie zuweilen plötzliche Abnahme des Agglutiningehaltes. Während n. Kaninchen nach intravenöser (nicht nach subcutaner oder intramuskulärer) Injektion pygener Stoffe (Deuteroalbumose, Milch, abgetöteter Staphylokokken) deutliche Steigerung des Agglutiningehaltes aufweisen, ist dies bei entmilzten nicht der Fall. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 113—36. 1/7. 1921. [2/12. 1920.] Wien, Hygicn. Untersuchungsanst. des Volksgesundheitsamts.) SPIEGEL.

Ignaz Hofer, *Kasuistische Beiträge zu den Erkrankungen des Nervus acusticus infolge Schädigung durch Lues, Salvarsan und Nicotin*. Bericht über 3 Fälle von Erkrankungen der Hörnerven, von denen einer auf Lues, der zweite auf Salvarsan, der dritte auf Nicotin zurückzuführen war. (Wien. med. Wchschr. 71. 1110—14. 18/6.) BORINSKI.

Leonardo Martinotti, *Untersuchungen über die feine Struktur der menschlichen normalen Epidermis in bezug auf ihre leidokeratinische Funktion*. 4. Mitteilung. *Die Hornschicht und die Keratinbildung*. Auf Grund einer komplizierten Färbetechnik unterscheidet Vf. in der Epidermis 4 Typen von Keratinbildung: 1. Den „parenchymatösen“, bei dem der Zellkörper färberisch das Keratin nachweisen läßt, im Innern den ungefärbten Kernraum enthält, daneben leicht granuliert Elemente, die Membran aber ungefärbt bleibt. — 2. Typus der „fibrillären“ oder fadenartigen Keratinisation, bei welchem sich der Verhornungsprozeß auf Grund des fibrillären App. und der Membran abspielt. — 3. „Lamelläre“ oder membranöse Verhornung, bei der nur die Membran verhornt, wobei der Zellinhalt sich auflöst, oder einer Substanz Platz macht, die nur ganz geringe Spuren der Rk. gibt. — 4. „Eleidinparenchymatösen“ Typus, bei dem sich in der Hornschicht Eleidin zeigt, und daneben Zellen mit horniger Umwandlung, schließlich noch filamentös-parenchymatöse und membranös-parenchymatöse Typen der Verhornung. In vorgerückten Stadien zeigt sich nur eine amorphe M., welche sich mit den verschiedenen Reagenzien nicht mehr färbt. (Arch. f. Zellforsch. 15. 377—92. Modena, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 77—78. Ref. KOLMER.) SPIEGEL.

J. Wittop Koning, *Das Zuckerspaltungsvermögen des Blutes*. Unter Anwendung des Mikroverf. von BANG mit der Verbesserung, daß der jeweilig herrschende Gasdruck an einem Manometer abgelesen und danach die Heizflamme reguliert wurde, und daß ferner über die Reduktionsfl. im Kochkölbchen mittels doppelt durchbohrten Stopfens nach der Red. beim Erkalten CO₂ geleitet wurde, bestimmt

Vf. das Reduktionsvermögen von Blut auf damit getränktem Papier, das eine bestimmte Zeit in feuchter Umgebung im Brutschrank gehalten wurde. Die Berechnung erfolgte nach der von BANG angegebenen Formel ($a = 0,12$):4, wobei a die verbrauchten ccm $\frac{1}{200}$ -n. J, 0,12 die Korrektur für die gebrauchten Reagenzien, die jeweilig bei anderen Reagenzien neu bestimmt werden muß, darstellen. Es ergab sich anfangs eine rasche Abnahme, nach einigen Stdn. wieder eine Zunahme des Blutzuckers (Tabelle im Original). Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß durch zwei verschiedene Fermente einmal der vorhandene Zucker gespalten, dann unabhängig davon aus einem im Serum vorhandenen Stoff ein reduzierender Körper gebildet wird, während die Fermente sich nachweisbar in den Blutkörperchen befinden. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 19—23. 2/7. [April.] Lee-warden.)

GROSZFELD.

E. S. Lang und J. J. B. Macleod, *Beobachtungen über die reduzierende Substanz in den circulierenden Flüssigkeiten gewisser Invertebraten und Fische*. Vf. fanden bei Echinodermen und Mollusken keinen Zucker, bei Crustaceen 0,039 bis 0,081%, bei anderen nur Spuren, beim Karpfen 0,071—0,145%. (Quart. Journ. of exp. Physiol. 12. 331—37. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 13. Ref. LESSER.)

SPIEGEL.

R. Ceruti, *Untersuchungen über die Blutgerinnung*. Stärkste Verminderung des Gehaltes an Serozym und Cytozym zeigte das Blut nach Einspritzung von Kaolin und WITTEschen Pepton, keine nach wss. Blutegelextrakt. Die Befunde widersprechen den bestehenden Theorien der Blutgerinnung. (Biochim. e Terap. sperim. 8. 48—50; Catania, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 51. Ref. LAQUER.)

SPIEGEL.

Marie Richter, *Zur Kenntnis der Rieckenbergschen Reaktion*. (Negative Versuche zur Thromboselehre.) Bei gewöhnlichen Allgemeininfektionen mit Strepto- und Staphylokokken, wo ein Auftreten der Rk. von RIECKENBERG (vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 26. 53; C. 1917. I. 453) von Bedeutung für eine Erklärung des Auftretens von Thrombose sein würde, ließ sie sich nicht feststellen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 186—94. 1/7. [3/1.] Jena, Pathol. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

Georg Lepehne, *Experimentelle Untersuchungen zum mechanischen und dynamischen Ikterus*. (Vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 135. 79; C. 1921. III. 141.) Der Stauungsbilirubinämie (nach Unterbindung des Ductus choledochus) ging stets Anhäufung von funktionellem Bilirubin im Blute voraus. Der Schwellenwert für Ausscheidung des Bilirubins durch die Nieren scheint individuell verschieden. — Bei Vergiftung mit Toluylendiamin tritt (bei Hunden) Stauungsbilirubin mit prompter Rk. im Blute auf, der Schwellenwert für Ausscheidung war dabei ziemlich hoch. — Durch wiederholte subcutane Blutinjektion konnte beim Hunde geringe Hyperbilirubinämie vom funktionellen Typus erzeugt werden. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 136. 88—111. Königsberg i. Pr., Med. Univ.-Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 38—39. Ref. VAN REY.)

SPIEGEL.

Francesco Maccabruni, *Die Sedimentierung der roten Blutkörperchen und das spezifische Gewicht des Plasmas*. Abgesehen von einigen Fällen von Schwangerschaftsnephritis, in denen bei stark erhöhter Senkungsgeschwindigkeit der Salzgehalt des Plasmas erhöht war, zeigte sich jene lediglich als Funktion der D. des Plasmas. (Ann. di ostetr. e ginecol. 43. 8—16. Mailand, Scuola d. ostetr.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 49. Ref. LAQUER.)

SPIEGEL.

W. Mestrezat und S. Lödebt, *Über die Dialysate von Seren, die in vitro „equilibrirt“ sind. Die kompensatorische Wirkung der Chloride*. In einem sterilisierten Kollodiumsäckchen von 2—3 Schichten, dialysiert man 40—50 ccm destilliertes W. oder 0,5%ig. NaCl-Lsg. gegen 700—800 ccm frisches Pferdeserum mehrere Tage

unter Erneuerung des Serums bei 10° unter aseptischen Kautelen. Nach Ausgleich war unter 0,1‰ Eiweiß innen, die Gefrierpunkterniedrigung der des Serums gleich, der Cl-Gehalt aber regelmäßig größer, fast konstant 1,13:1. Das Dialysat ist ganz ähnlich dem Kammerwasser und Liquor des Pferdes zusammengesetzt, sowohl was Trockensubstanz, Mineralgehalt, wie Ca, Mg und P₂O₅ betrifft. Die Chloride spielen eine ausgleichende Rolle bei der B. von Körperflüssigkeiten. (C. r. soc. de biologie 85. 55—57. 11/6.* Paris, Inst. PASTEUR.) MÜLLER.

W. Mestrezat und S. Ledebt, *Über die Zusammensetzung der ausgeglichenen Dialysate in vivo.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 55; vorst. Ref.) Ein Kollodiumsack, mit 0,5‰ NaCl-Lsg. gefüllt, wurde in die Bauchhöhle versenkt. Bei Hunden, Kaninchen, Meerschweinchen enthält der Sack eine ungefärbte opaleszierende Fl., Δ gleich der des Blutes, ll. immer höher, etwa 0,4—0,9 g NaCl ‰, absol. um 7 g ‰. Der Zuckergehalt ist niedriger als im Serum im Gegensatz zu den Verss. mit Serum in vitro. Komplement fehlt. Die Zus. ist der des Liquors in jeder Beziehung äußerst ähnlich. Die Verss. ergaben die in der Tat fundamentale Entdeckung, daß man ohne Protoplasmatätigkeit ein ll. reicheres Dialysat erhält, das dem Humor aqueus und Liquor cerebrospinalis gleich ist. (C. r. soc. de biologie 85. 81—82. 18/6.*) MÜLLER.

Alfred Schnabel, *Zum Mechanismus der antihämolytischen Wirkung der Chinaalkaloide.* Chinin und Optochin vermögen in stärkeren Konz. Erythrocyten zu lösen, aber auch in verschiedenen Konz. die Immnhämolyse deutlich zu verzögern. Es zeigte sich, daß sie von den Erythrocyten zuerst aufgenommen, dann abgegeben werden. Mit der Aufnahme bringt Vf. die antihämolytische Wrkg., mit der Abgabe den Eintritt der Hämolyse in Zusammenhang. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 32. 153—66. 1/7. 1921. [25/12. 1920.] Basel, Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

H. Selter, *Die Grundlagen der spezifischen Tuberkulosetherapie und der heutige Stand der Tuberkulose-Immunitätsforschung.* Die wirksame Substanz der Tuberkuline ist nicht als ein immunisierendes Antigen aufzufassen. Sie stellt einen Reizstoff dar, der im Gegensatz zu den Proteinkörpern, die zwar ebenfalls entzündungserregend auf das tuberkulöse Gewebe einwirken, aber in unspezifischer Weise und erst in weit größeren Mengen, spezifisch ist. Eine Vollimmunität tritt bei der Tuberkulose nicht ein. Es besteht lediglich eine relative Immunität, sobald eine tuberkulöse Infektion zu einer allergischen Veränderung des Zellgewebes oder zu deutlichen Erkrankungserscheinungen geführt hat, und solange die Infektionserreger im Körper vorhanden sind. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 701—2. 23.6. Königsberg, Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

R. Hilgermann und W. Arnoldi, *Bemerkung zum Referat betreffend Fleckfebervirus — Doerr (Basel).* Gegenüber einer mißzuverstehenden Angabe von DOERR (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. Beiheft 2; C. 1921. I. 798) betonen Vf., daß sie als erste (Dtsch. med. Wchschr. 43. 1582; C. 1918. I. 296) positive Immunisierungsergebnisse bei Impfungen mit abgetöteten und phenolisierten X19-Stämmen erreicht haben. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 481. 8/7.) SP.

K. Aoki und Y. Chigasaki, *Immunisatorische Studien über die Polyederkörperchen bei Gelbsucht von Seidenraupen (Zelleinschluß).* Man kann die Polyederkörperchen, die sich in den Kernen aller Epithelzellen und späterhin frei im Blute an Gelbsucht erkrankter Seidenraupen finden, isolieren und damit bei Kaninchen Immunsere erzeugen, die deutliche Agglutinations-, Präcipitations- und Komplementbindungsrk., aber keine lytische Rk. zeigen. Es ließ sich so zeigen, daß die Körperchen keine verwandtschaftliche Beziehung zu den Epithelzellen besitzen. Wahrscheinlich stammen sie von den Parasitenzellen ab. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 481—85. 8/7. Nakano bei Tokio, Forschungsinst. f. Seidenzucht.) SP.

6. Agrikulturchemie.

Ewert, *Die Einwirkung des Zementstaubes auf die Vegetation.* Die vergleichenden Verss. an mit Zementstaub behandelten und an unbehandelten Pflanzen (Mais, Mohn, Futterrüben, Zuckerrüben und Kohlrüben) ließen einen nachteiligen Einfluß des Staubes nicht feststellen. (Zement 10. 221—22. 5/5. Proskau.) WE.

J. F. Harris, *Adsorption durch Böden.* Beschreibung der Eigenschaften saurer Böden und Zusammenfassung der Theorien über die Ursachen der Bodenacidität. Im besonderen untersucht Vf., ob die saure Rk. solcher Böden, welche neutrale Lsgg. ergeben, deren festen Partikel dagegen in Beziehung mit Lackmuspapier saure Rk. zeigen, durch kolloidale Adsorption oder durch die Ggw. wirksamer Säure bedingt wird, und die Wrkg. von Düngesalzen. Bei der Behandlung von Böden und Kaolin mit Salzlsgg. wechselnder Konz. entspricht die Menge der adsorbierten Kationen sehr nahe der Adsorptionsisotherme $x/m = ac^{1/n}$. (x = adsorbierte Menge, m die Menge des Absorbens u. c dessen Konz. a u. n Konstante.) Diese Wrkg. entspricht demnach einem Adsorptionsvorgange u. keiner Doppelzersetzung. Die Anzahl der adsorbierten Kationen bei äquivalenten Lsgg. verschiedener Salze ist nicht gleich, sondern es werden in abnehmenden Mengen adsorbiert Al, K, Ca, Mn, Mg u. Na. Böden, welche viel adsorbiertes K enthalten, geben einen großen Teil desselben ab, wenn sie mit anderen Salzlsgg. geschüttelt werden, und zwar abnehmende Mengen bei Behandlung mit Lsgg. von $AlCl_3$, NH_4Cl , $MnCl_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4$, $MgCl_2$, $NaCl$ und $CaCO_3$. (Journ. Physical Chem. 21. 454—73. Juni 1917.)

BERJU.

Carl S. Scofield und Frank B. Headley, *Beschaffenheit des Bewässerungswassers und die Urbarmachung des Bodens.* In einigen Gegenden der westlichen Teile der Vereinigten Staaten wird der Boden nach wiederholter Bewässerung fast vollkommen undurchlässig u. trocknet später zu einer steinharten Masse zusammen. Vf. zeigen durch eingehende Verss., daß dies eine Folge der in den Rieselw. enthaltenen überschüssigen Mengen Alkalisalze besonders von Na_2CO_3 ist, welche an der Oberfläche der Bodenteilchen kolloidale Na-Silicate, Hydrogele, bilden, deren Verh. dem W. gegenüber die Böden in obigem Sinne beeinflussen. Ist die Menge der in dem Rieselw. enthaltenen l. Erdalkalisalze erheblich größer als die der Alkalisalze, so wird die schädliche Wrkg. der letzteren aufgehoben. Im entgegengesetzten Falle kann nur durch dauernde und reichliche Zufuhr von Ca und Mg-Salzen der Boden in kulturfähigen Zustand übergeführt u. erhalten werden. (Journ. Agric. Research 21. 265—78. 16/5. Bureau of Plant Industry.)

BERJU.

Victor Birckner, *Beobachtung über Eiskristalle, welche sich auf nacktem Boden und an Pflanzenstämmen bilden.* (Mitgeteilt von Edgar T. Wherry) Das W. der Eiskristalle enthielt, nach dem Schmelzen pro 100 cem 0,0032 g Trockenrückstand. Auch eine Bakterienart konnte aus dem Schmelzw. isoliert und weiter gezüchtet werden. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 221—23. 19/5. [10/2.] Bureau of Chemistry.)

BERJU.

Norman M. Comber, *Mechanismus der Ausflockung von Böden.* (Chem. News 122. 279—91. 17/6. [31/5.*] — C. 1921. I. 593.)

BERJU.

Fritz Merckenschlager, *Zur Kalkempfindlichkeit der Lupine.* Fortsetzung. (Landw. Ztg. 70. 19; C. 1921. I. 850.) Aus einer Festlegung der organischen Säuren durch den Kalk kann eine Schädigung der Lupine nicht hergeleitet werden. Weder Mangel an bestimmten mineralischen Nährstoffen, noch Düngungsverss. mit denselben ließen Beziehungen des Nährstoffhaushaltes des Bodens zur Chlorose der Lupine erkennen. Nach Zufuhr von Eisensalzen zum Kalkboden, 0,5—2 g, trat zwar die Vergilbung weniger ausgeprägt in Erscheinung, doch war sie hier-

durch nicht ganz zu unterdrücken. Die günstige Wrkg. der Besprengung mit Eisensalzen ist wahrscheinlich auf katalytische Wrkg. des Eisens auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen. (Landw. Ztg. 70. 232—40. 1/6. u. 15/6. Weihenstephan, Biochem. Abt. des Bot. Inst. d. Univ. München.)

BERJU.

J. Kuyper, *Zusammenfassende Bearbeitung der Ergebnisse der Versuchsfelder, verbunden mit Zuckerrohrkultur auf Java. 12. Beitrag. Versuche mit Kesselasche, Molascinder, Molascuit, Molastego und Molastella mit Einschluß des Erntejahres 1918.* Düngung mit Kesselasche gab nur in wenigen Fällen einen zuverlässigen Mehrertrag, in sehr vielen Fällen aber kleine Steigerungen; ihre Anwendung ist nur auf bestimmten phosphatärmeren, schwereren Böden, wo sie auch strukturverbessernd wirkt, angebracht. Der Rohrertrag wurde fast stets, die Zucker- ausbeute meistens gesteigert. Eine Gabe von einer Schaufel per Geul scheint stets zu genügen. Molascinder, ein Düngemittel aus Melasse, das besonders auch durch seinen Gehalt an organischer Substanz wirken soll, erwies als allgemeiner Dünger sich als ziemlich geringwertig, da die organische Substanz nur auf wenigen Böden Javas nötig ist, und Melasse nur auf bestimmten Bodentypen Vorteil bringt. Molascuit und Molastella waren noch minderwertiger und verringerten sogar den Zuckerertrag. Molastego, auscheinend wie Molascuit zusammengesetzt, hat hohen Wert als Viehfutter, weil es zu 72% verdaulich ist. (Med. Proefstat. voor de Java-Suikerind. Landbouwk. Serie Nr. 1 1921. 591—654. Pasoeroean.) GROSZFELD.

G. Bredemann, *Felddüngungsversuche an Nessel auf Niedermoor. Beiträge zur Kenntnis der Nessel (Urtica dioica) als Faserpflanze.* Eine Wrkg. der P_2O_5 war unzweifelhaft in erheblichem Grade vorhanden. Kalkung hatte in der Mehrzahl der Fälle Ertragsverminderung herbeigeführt. N-Düngung läßt keine N-Wrkg. erkennen, Kalkstickstoff hat nachteilig gewirkt. Ob Kainit oder 40%ig. Kalisalz eine bessere Wrkg. ausübt, konnte nicht entschieden werden. Auch eine MgO-Wrkg. des Kainits war nicht festzustellen. (Faserforschung I. 26—32. Berlin, Landesstelle für Spinnpflanzen.)

SÜVERN.

G. Villedieu, *Über die Ungiftigkeit des Kupfers gegenüber Schimmel im allgemeinen und Mehltau im besonderen.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilung, wonach die Wrkg. der Kupfer-Kalkbrühen nicht auf deren Kupfergehalt, sondern lediglich auf deren alkal. Rk. beruhen soll (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 360—63; C. 1921. I. 516), stellte Vf. an weiteren Verss. fest, daß gewöhnliche Schimmel sehr gut auf Nährgelatine gedeihen, die 1, 2, 5 und selbst 10% von citronensaurem Kupferoxydammoniak enthielten, Penicillium sogar bei Sättigung mit diesem Salze; dagegen blieben Kulturen mit $CuSO_4$ und $Cu(OH)_2$ ohne Wachstum. Auch Phytophthora infestans gedieh gut bei Anwesenheit obigen Salzes auf Kartoffelkulturen. Selbst Reben, die mit so viel citronensaurem Kupferoxydammoniak behandelt waren, daß sich das Cu in den Blättern nachweisen ließ, verfielen dem Mehltau. Vf. hält es daher für möglich, das unwirksame Cu in den Brühen durch ein billigeres Metall zu ersetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 737—39. 18/10.* 1920.) GROSZFELD.

G. Villedieu, *Über die Ungiftigkeit des Kupfers gegenüber dem Mehltau.* Unter Hinweis auf die beiden früheren Mitteilungen (vgl. vorst. Ref.) wird auf Verss. hingewiesen, nach denen es Vf. gelang, im hängenden Tropfen die Conidien von Phytophthora infestans in einer mit $Cu(OH)_2$ gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ (1 : 8000—1 : 10000) mit einem Cu-Gehalt entsprechend 1 : 80000—1 : 100000 kristallisiertem $CuSO_4$ bei 15—16° in etwa 40 Minuten zum Keimen zu bringen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 335—36. 7/2.*)

GROSZFELD.