

Chemisches Zentralblatt.

1921 Band III.

Nr. 20.
(Wiss. Teil.)

16. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

David Brown†. *Nachruf.* (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. R. 302. 15/8.) RÜHLE.

W. Wien, *Helmholtz als Physiker.* Zusammenfassende Erörterung der Leistungen von HELMHOLTZ auf dem Gebiete der Physik aus Anlaß der Hundertjahrfeier seines Geburtstages. Hauptsächlich werden seine elektrodynamischen Theorien vom heutigen Standpunkt der Wissenschaft gewürdigt und auf grundlegende Ideen hingewiesen, die den Keim der Quantentheorie enthielten. (Naturwissenschaften 9. 694—99. 31/8. München.) SZEGÖ.

W. Nernst, *Die elektrochemischen Arbeiten von Helmholtz.* (Zur Jahrhundertfeier seines Geburtstages.) Würdigung der HELMHOLTZschen Arbeiten auf diesem Gebiete und Hinweis auf Bemerkungen von ihm, nach denen er die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, bezw. der Elektronentheorie mit Klarheit vorausgeahnt hat. (Naturwissenschaften 9. 699—702. 31/8. Berlin.) SZEGÖ.

J. J. Thomson, F. W. Aston, F. Soddy, T. R. Merton und F. A. Lindemann, *Diskussion über Isotope.* Thomson eröffnet die Diskussion mit etwas ausführlicheren Darlegungen. Während die Isotopen durch Gleichheit der Ladung u. der gesamten Elektronenhülle gekennzeichnet sind, ist Gleichheit der Ladung des äußersten Ringes auch bei Elementen der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems, etwa C u. Si, vorhanden, wo von Gleichheit der Ladung der gesamten Elektronenhülle keine Rede sein kann. Für besonders charakteristisch als Beispiel der Isotopie hält Redner den Fall von Chlor. Hier müßte sich durch einen rein chemischen Vers. der komplexe Charakter des Atoms, der näher nur durch ASTONS M.-Spektrographen physikalisch nachgewiesen ist, demonstrieren lassen. Falls gasförmiges HCl chemisch etwa durch Alkali absorbiert wird, müßte das leichtere Isotope infolge seiner höheren Molekulargeschwindigkeit häufigere Zusammenstöße erleiden und sich daher schneller umsetzen, so daß im Gas sich die schwerere Komponente anreichern müßte. Redner berechnet, daß, um die D. des HCl um $\frac{1}{2}\%$ zu erhöhen, $\frac{179}{180}$ des Gesamtvolumens des Gases sich umsetzen müßte. Ein solcher Vers. liegt innerhalb der experimentell erreichbaren Genauigkeit. Daß trotzdem für Chlor ein merklich unveränderliches At.-Gew. gewöhnlich gefunden wird, liegt daran, daß die At.-Gew.-Verschiebung im Prod. in dem betrachteten Falle NaCl, weit geringer ist als in der relativ geringen zurückbleibenden Gasmenge. Außerdem hat im Laufe geologischer Perioden eine sehr gute Durchmischung der verschiedenen Isotopen im Meere stattgefunden, in das die l. Chloride überwiegend übergehen. Eine chemische Trennung der Isotopen ist um so wünschenswerter, als die ASTONSche Trennungsmethode mittelst des M.-Spektrographen keine Sicherheit darüber gibt, ob nicht etwa die beobachtete Linie vom At.-Gew. 37 von einer Verb. H_2Cl herrührt. Die chemisch unwahrscheinliche Zus. einer solchen Verb. will Redner dadurch erklären, daß es sich nicht um ein neutrales, sondern ein geladenes Molekül handelt. Indes gibt auch die ASTONSche Methode einigen Anhalt zur Entscheidung darüber, ob eine Linie von einem Molekül oder einem Atom herrührt. Bei Atomlinien findet man im Gegensatz zu Moleküllinien im allgemeinen eine zweite Linie mit doppelter Ladung. Ebenso gehört im allgemeinen zu einer Linie eines positiv geladenen Atoms eine Linie mit negativer Ladung, was bei Molekülen weit seltener ist. Nach diesen Regeln ist es wenigstens wahrscheinlich, daß die Chlorlinie mit dem At.-Gew. 37

einem Atom und nicht einem Molekül entspricht. Bei der Konstanz des gewöhnlichen analytischen At.-Gew. von Chlor sollte man erwarten, daß, wenn die Linie 37 einem Atom angehört, das Intensitätsverhältnis dieser Linie zu der unzerlegten Chlorlinie konstant ist. Das ist aber nach Verss. des Redners, die allerdings nicht so genau sind wie die ASTON'schen, nicht der Fall. Das bedeutet zwar keine entscheidende Schwierigkeit gegen die ASTON'sche Annahme, bedarf aber der Aufklärung. ASTON hat das At.-Gew. des leichteren Chlorisotopen ganzzahlig zu 35 gefunden. Der rein additive Aufbau aus 8 He- und 2 H-Atomen würde zum At.-Gew. 35,024 führen. Kann man mit Sicherheit angeben, daß das At.-Gew. über oder unter der letzteren Zahl liegt, so kann man entscheiden, ob die B. des Chlors unter Energieaufnahme oder Energieabgabe erfolgt. Jedoch reicht nach dem Redner die Genauigkeit der Messungen hierzu nicht aus. Er hebt endlich noch eine Schwierigkeit in bezug auf die Deutung der ASTON'schen Resultate hervor, die aus der ungleichen Geschwindigkeit der einzelnen positiv geladenen Teilchen entspringt.

Die von THOMSON vorgeschlagene chemische Trennung der Chlorisotopen hält Aston für aussichtsvoll. Dagegen verwirft er die Erklärung des At.-Gew. 37 durch ein hypothetisches Hydrid. Die von THOMSON betonte Inkonzanz des Intensitätsverhältnisses der Linien bildet kein Argument gegen die elementare Natur des At.-Gew. 37, da die photographische Messung dieser Intensitäten zu unzuverlässig ist. Zur Konstatierung einer M. Differenz von 1:1000 ist eine wesentlich geringere Meßgenauigkeit nötig, als THOMSON annimmt. Vf. demonstriert einige MM.-Spektra von Chlor u. Lithium. Einige ebenfalls demonstrierte MM.-Spektra von Xenon zeigen 5—7 Isotope, solche von Krypton 6, von Quecksilber 6 zwischen At.-Gew. 202—204. Bei Quecksilber würde die Annahme von Hydriden zu einer unwahrscheinlich hohen Anzahl von H-Atomen per Hg-Atom führen. Jod besitzt nach dem M.-Spektrogramm kein Isotopes. Bei den Halogenen u. inaktiven Gasen bestehen keine völligen MM.-Übereinstimmungen, was zu Isobaren, Elementen von gleichem At.-Gew., aber verschiedenen chemischen Eigenschaften, führen würde. ASTON demonstriert, wie man mit Hilfe eines Diaphragmas MM.-Strahlen von gewünschter Energie auswählen kann, und betont die enge Analogie des M.-Spektrographen mit dem gewöhnlichen optischen Spektrographen.

F. Soddy bespricht einige Punkte aus der Entw. der Lehre von den Isotopen. Er weist auf die Trennungsmethode hin, die sich aus den radioaktiven Verschiebungssätzen für Isotope ergibt, die in einem genetischen Zusammenhang miteinander stehen. Ein Isotopes, das aus einem anderen von einem um 4 höheren At.-Gew., durch eine α - u. zwei β -Umwandlungen entsteht, kann rein dargestellt werden, indem man eines der beiden dazwischen liegenden Umwandlungsprodd. chemisch isoliert, was immer leicht möglich ist, dann das Isotope von niederem At.-Gew. sich anreichern läßt und seinerseits isoliert. Man kann so z. B. Radioborium frei von Th darstellen. Die Anschauung von THOMSON, wonach bei zwei Isotopen zwar nicht die Ladung der gesamten Elektronenhülle, aber deren Durchmesser etwas verschieden sein könnte, u. dadurch chemische Unterschiede zwischen den Isotopen sich ergeben könnten, hält Redner für unwahrscheinlich. Die Isotopen können zum direkten Nachweis der Existenz von Ionen in Elektrolytsgg. dienen. Wenn gewöhnliches Pb-Obchlorid und Pb-Nitrat, das durch Zusatz von Th-B aktiviert ist, in Pyridinlg. gemischt werden, so ist das auskristallisierende Pb-Chlorid halb so aktiv wie das ursprüngliche Pb-Nitrat. Wenn aber ein aktives Pb-Salz statt mit einem in Lsg. ionisiertem Pb-Salz mit inaktivem Pb-Tetraphenyl gemischt wird, so bleibt das letztere, wenn neuerdings abgetrennt, inaktiv.

T. R. Merton betont, daß bei den Li-Isotopen ein spektroskopischer Unterschied zu erwarten ist, der in der Verschiebung eines Dubletts um 0,087 Å. be-

steben sollte. Von den 2 Zn-Isotopen könnte man möglicherweise eines zum Austausch bringen, indem man geschmolzenes Zn längere Zeit unter geschmolzenem $ZnCl_2$ hält. Doch hat sich am Zn-Spektrum auf diese Weise nichts geändert.

F. A. Lindemann bestreitet aus theoretischen Gründen, daß die chemischen Eigenschaften von Isotopen in jeder Beziehung identisch sind. So sollen sie verschiedene Spektren haben und sich elektrisch trennen lassen, sofern verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten für sie zu erwarten sind. Soweit die At.-Geww. merklich ganzzahlig sind, kann die Energiedifferenz zwischen einem Element und dem es aufbauenden H- und He-Kernen verhältnismäßig nicht sehr groß sein. Redner schätzt sie etwa für ein C-Atom auf $\frac{1}{80}$ der mittleren Energie radioaktiver Umwandlungen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 87—104. 2/5. [3/3.] London)

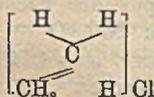
BYK.

Wheeler P. Davey, *Die Würfelform bestimmter Ionen, festgestellt durch X-Strahlenkrystallanalyse*. Ausgehend von den Theorien von KOSSEL, LEWIS und LANGMUIR und den Arbeiten von BORN und LANDÉ über die Gestalt der Atome und Ionen werden in der vorliegenden Unters. heteropolare binäre Verb. betrachtet, wie z. B. Na^+Cl^- , $Mg^{++}O^{--}$. Die Ionen Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , O^{--} , F^- , Cl^- , sowie wahrscheinlich auch Cs^+ , Sr^{++} , Ba^{++} , Ni^{++} , Br^- u. J^- bilden Würfel mit abgerundeten Ecken, während Tl^+ u. Pb^{++} Kugeln mit je sechs Abplattungen sind. Wenn derartige Verb. mit würfelartigen Ionen im isometrischen System krystallisieren, kann ihre Struktur unter der Bedingung, daß jedes Ion symmetrisch von entgegengesetzt geladenen umgeben ist, nur aus „flächenzentrierten“ oder „innenzentrierten“ Würfelgittern aufgebaut werden.

Im ersten Falle durchdringen sich zwei flächenzentrierte Würfel aus entgegengesetzt geladenen Ionen so, daß sie durch eine Translation längs der Würfel-diagonale um deren halben Betrag miteinander zur Deckung gelangen (Beispiel Na^+Cl^- -Gitter). Dieser Bau entspricht der dichtesten Kugelpackung unter Annahme würfelartiger Ionen. Bei Tetraederbau, wie ihn z. B. die C-Atome besitzen, ist aus demselben Grunde das „Diamantgitter“ stabil. Zum Typus des flächenzentrierten Gitters ist nach den Unters. des Vfs. auch Rb^+Br^- u. $Ni^{++}O^{--}$ zu zählen. Der Elementarwürfel hat die Kantenlänge $a = 6,93 \text{ \AA}$, bzw. $a = 4,14 \text{ \AA}$, und enthält 4 Mole der Substanz. Im Falle des „innenzentrierten“ Gitters durchdringen sich zwei einfache Würfelgitter in der oben geschilderten Weise. Die Ecken des einen Ionenwürfels liegen in den Zentren des anderen. Von den Halogensalzen haben Cs^+Cl^- u. Tl^+Cl^- diese Struktur. Es wird erörtert, daß der isometrische Bau des Tl^+Cl^- u. $Pb^{++}S^{--}$ durch die Gestalt der Tl^+ - u. Pb^{++} -Ionen verursacht wird. Beide Ionen haben nämlich nur jeweils 26 Elektronen in ihrer äußersten Schale, während 32 zur gleichmäßigen Anordnung auf der Kugeloberfläche notwendig sind; sie können demnach als Kugeln mit sechs flachen Abplattungen aufgefaßt werden. (Physical Review [2] 17. 402—3.) SCHIEBOLD.*

Jean Piccard und Jean-Henri Dardel, *Die Theorie der Ammoniumsalze und der Koordinationsverbindungen in der organischen Chemie*. Die Vff. erörtern die Vorteile, welche mit der Anwendung der Koordinationslehre auf die Theorie der „onium“-Salze verbunden sind. Die übliche „zentrale“ Formulierung mit Bindung sämtlicher Radikale an ein Zentralatom, z. B. R_3OCl , führt zu der willkürlichen Einführung von vierwertigem O in den Oxoniumsalzen und versagt völlig bei den Carboniumsalzen, wenn man an der Vierwertigkeit des C festhält. Demgegenüber gestattet die koordinative Formulierung eine gleichartige Behandlung aller onium-Salze. Nach dieser ist die Valenz des Zentralatoms gleich der maximalen negativen Valenz ($8 - n$), wo n die Stellenziffer im periodischen System bedeutet, und die Zahl aller direkt oder indirekt an das Zentralatom gebundenen Gruppen gleich $(8 - n) + 2$. Hieraus ergibt sich für die Carboniumsalze die Formel $[R_4CR]Cl$

oder, wenn man berücksichtigt, daß die Koordinationszahl des C 4 ist, $[R = CR, R]Cl$. Dies setzt voraus, daß ein doppelt gebundenes Radikal unter Umständen nur eine Koordinationsstelle besetzt; andererseits werden häufig zwei Koordinationsstellen besetzt. Es ist aber möglich, daß ein elektronisch doppelt gebundenes Radikal von einem anderen aus einer seiner Koordinationsstellen verdrängt wird, aber dennoch elektronisch doppelt gebunden bleibt. So erklärt sich die Umwandlung von *Maleinsäure* in *Fumarsäure* durch HCl, wenn man annimmt, daß Maleinsäure und Fumarsäure HCl unter Auflösung der doppelten koordinativen Bindung zu addieren vermögen, und beide dasselbe Chlorhydrat liefern, das mit der Chlorbersteinsäure isomer ist. Allgemein läßt sich sagen, daß ein Element koordinativ ungesättigt ist, wenn die Zahl der einfach oder doppelt mit ihm verbundenen Radikale kleiner als seine Koordinationszahl ist. Die vorstehenden Betrachtungen lassen sich, wie gezeigt wird, auch auf die Addition von H_2O durch die Gruppe $C=O$, ferner auf das Verh. der Chinone und der merichinoiden Salze anwenden. Für die Ammonium-, Sulfonium- und Jodoniumsalze ist noch eine Tautomerie der zentralen mit der koordinativen Formel in Betracht zu ziehen. Vom Standpunkt der Elektronentheorie können nicht vier positive H und ein negatives Cl an dasselbe N-Atom gebunden sein; es ist aber wohl möglich, daß ein Gleichgewicht mit der zentralen Formel besteht, d. h. mit fünffach positivem N und negativem H. Eine analoge Tautomerie ist jedoch für O wenig wahrscheinlich und für C unmöglich. Bzgl. der Präexistenz der Koordinationsstellen wird ausgeführt, daß beim N u. S die vier Koordinationsstellen sich an den vier Ecken eines Tetraeders befinden, gleichgültig, ob alle Stellen besetzt sind oder nicht. Hierauf beruht die Isomerie der Oxime und der syn- oder anti-Diazotate, sowie die optische Aktivität der Sulfoniumverbb., welche daher nicht beweisend für die Tetravalenz des S in diesen Verbb. ist. Analog folgt, daß im W. O u. H nicht auf einer Geraden liegen. — Eine experimentelle Stütze obiger Ausführungen bildet die Tatsache, daß sich fl. Äthylen bei -98° bei sorgfältigem Ausschluß von



Feuchtigkeit unter starker Wärmetw. mit HCl mischt. Hierbei entsteht nicht Äthylechlorid, sondern Äthylenchlorhydrat (s. nebenst. Formel), das sich im gasförmigen Zustande sofort in seine Komponenten C_2H_4 u. HCl zersetzt.

Daß der Vers. einwandfrei ist, wird dadurch bewiesen,

daß mit C_2H_5Cl an Stelle von HCl kein ähnlicher Effekt zu beobachten ist. (Helv. chim. Acta 4. 406—17. 2/5. [1/4.] Lausanne, Univ.) RICHTER.

E. Moles, Die Revisionen der Atomgewichte in den Jahren 1918—1919. Überblick über die in den beiden Jahren ausgeführten Neubestat. der At.-Geww. nebst Angabe der dabei benutzten Methoden. Es handelt sich um 14 Neubestat., von denen acht nach den klassischen chemischen Methoden (mit Wägungen in der Luft), und zwar 5 nach dem BERZELIUSschen Verf. unter Verwendung der Halogenide ($ScBr_3$: 3Ag; $GaCl_3$: 3Ag; $YtCl_3$: 3Ag; $DyCl_3$: 3Ag; $PbCl_2$: 2Ag) und 3 nach anderen Methoden (Dy_2O_3 : $DyCl_3$; $Na_2B_4O_7$: Na Sulfat, -Nitrat, -Carbonat und -Chlorid; NaF: Na-Borat, -Sulfat und -Chlorid; eine nach modernem chemischen Verf. mit Wägungen im Vakuum (Te: H_2O) und drei nach physikalisch-chemischen Methoden (C: O aus der D. von CH_4 , C_2H_4 und C_2H_2 ; C_2H_4 : O; F: O) ausgeführt wurden. 4 Methoden gehören zur 1. Gruppe (nach der Klassifikation von OSTWALD), 7 zur 2. und 3 zur 3. Gruppe. (Journ. de Chim. physique 18. 414—38. 31/12 [September] 1920. Madrid, Lab. f. physikal. Unterss.) BÖTTGER.

H. F. Haworth, Messung des Widerstandes von Elektrolyten unter Benutzung von Wechselstrom. Mit einer genau beschriebenen Apparatur werden Widerstandsmessungen von KCl-Lsgg. unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt und folgende Resultate gefunden: Außer dem Widerstand des Elektrolyten ist noch Wider-

stand und Kapazität einer dünnen Gasschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt vorhanden. Steigende Temp. oder Stromstärke bewirken Stärkeverminderung der Gasschicht. Steigende Frequenz macht sie scheinbar dicker. Die Wrkg. des Platinierens der Pt-Elektroden beruht nach Ansicht des Vf. nicht auf einer Oberflächenvergrößerung, sondern darauf, daß die Gasschicht absorbiert wird. Innerhalb der Grenzen der benutzten Frequenz ist der Widerstand des Elektrolyten von der Frequenz unabhängig. (Trans. Faraday Soc. 16. [2] 365—86. Februar 1921. [14/6. 1920].)

ZAPPNER.

G. Falckenberg, *Über die Bestimmung der Permeabilität paramagnetischer Körper mit der Wheatstoneschen Brücke*. Die von HEYDWEILLER (BOLTZMANN-Festschrift 1903, S. 4) angegebene verhältnismäßig einfache u. doch sehr empfindliche Anordnung zur Messung der Permeabilität von verd. Salzlgg. in schwachen Feldern beruht auf der mit einer WHEATSTONEschen Brücke zu messenden Vergrößerung der Selbstinduktion von Spulen durch Einführung der zu untersuchenden Lgg. in die Kerne dieser Spulen. Vf. hat das Verf. weiter ausgebildet. Die Messungen der spezifischen Suszeptibilität χ von $Mn(NO_3)_2$ ergaben für vier Lgg. verschiedener Konz. und für niedrige wie für hohe Frequenzen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler übereinstimmende Werte (im Mittel $\chi = 78,1 \times 10^{-6}$), während bei $FeCl_3$ der gefundene Wert mit abnehmender Konz. und abnehmender Frequenz etwas abnimmt (Größenordnung der Abweichung 3×10^{-6}). Dasselbe Verb. fanden auch CABRERA u. MOLES, die es auf Hydrolyse zurückführten. Sodann werden noch folgende von OPPERMANN (Diss. Rostock 1920) mit demselben App. gemessene und auf den für $Mn(NO_3)_2$ gefundenen Wert reduzierte Ergebnisse mitgeteilt, die ebenfalls von der Konz. und der Periodenzahl unabhängig sind.

Salz	Zahl der Lösungen	Molare Konzentration	Mittelwerte $\chi \cdot 10^6$
$Mn(NO_3)_2$	7	4,3—0,20	78,1
$CoCl_2$	7	3,2—0,47	79,4
$NiCl_2$	6	3,4—0,27	34,8
$CoBr_2$	5	2,1—0,14	46,8
$FeSO_4$	5	1,4—0,20	73,8

(Ztschr. f. Physik 5. 70—76; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 753. Referent GUMMICH.)

PFLÜCKE.

William Duane, *Annähernde Schätzung der X-Strahlenabsorptionsfrequenzen*. Es wird versucht, Reihenfolge der Atomzahlen im periodischen System: 2×1^2 , 2×2^2 , 2×3^2 , 2×4^2 rechnerisch so zu verwenden, daß man die Elektronen sich nicht auf größten Kreisen einer Kugelschale bewegen läßt, sondern die zu einer vollständigen Periode gehörenden Elektronen auf zwei Kreise zu beiden Seiten des Kernes verteilt, auf welchen sie in entgegengesetztem Sinne rotieren. Sind die Quantenzahlen τ der Ringe 1, 2, 3, 4, so laufen auf jeder solchen Kreisbahn τ^2 -Elektronen. Hiermit wird die Energie berechnet, welche zur Entfernung eines Elektrons von den verschiedenen Bahnen erforderlich ist; dies gelingt nur für die erste K -Bahn, die erhaltenen Werte geben die K -Absorptionsgrenzen gut wieder für alle Elemente von $N = 12$ bis $N = 92$; dasselbe kann man auch für konplanare Anordnung der Elektronenbahnen erreichen. Bzgl. elliptischer L -Bahnen meint Vf., daß die Annahme des Durchschneidens der L -Bahn durch die K -Bahn Schwierigkeiten macht, welche bei der hier neu vorgeschlagenen räumlichen Anordnung der Bahnen wegfallen, wenn man für die L -Bahn an Stelle ebener Bahnen dreidimensionale Bahnen setzt, was auch zu den drei Absorptionsgrenzen der L Serie passen würde. Einzelheiten einer Berechnung werden nicht mitgeteilt. (Physical Review [2] 17. 431—33.)

GERLACH.*

M. N. Saha, *Über eine physikalische Theorie der Sternspektre*. Nach ausführlichen Unterss. der Astrophysiker über Sternspektre dürften deren Unterschiede im wesentlichen von einer einzigen Variablen herrühren, als die Vf. die Temp. ansieht. Er hat von diesem Gesichtspunkt aus eine Theorie der Sternspektre gegeben. (Philos. Magazine [6] 40. 472; C. 1921. I. 2, sowie Philos. Magazine [6] 40. 809; C. 1921. III 149) Auch bei gleicher Temp. können spektrale Verschiedenheiten durch außerordentlich große D.-Unterschiede hervorgerufen werden, wie sie bei Riesen- und Zwergsternen gleicher Temp. vorkommen. Die Beobachtungen über Sternspektre geben eine kontinuierliche Übersicht über chemische Prozesse bei Temp. zwischen 3000 u. 40000° K. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 135 bis 153. 2/5. [18/1.] Univ. Calcutta.)

BYK.

Alfred W. Porter, *Über den Dampfdruck von Gemischen*. Vf. gibt eine neue Ableitung der Fundamentalgleichung des Dampfdrucks von Zweistoffsystemen (vgl. MARGULES, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 104. 1243). Die Gleichung wird dann auf das System Aceton-Ä. angewandt, und gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Zahlen gefunden. Weiter wird eine mathematische Umwandlung angegeben, die erlaubt, die Gleichung für Zweistoffsysteme in eine solche für Systeme höherer Ordnung zu transformieren. (Trans. Faraday Soc 16. [2] 336—45. F-bruar 1921. [15/12.* 1919].)

ZAPPNER.

G. J. Elias, W. O. Julius und J. H. Reisesger, *Über radiometrische Druckmessung*. Vf. beabsichtigen, das gewöhnliche, an einem Quarzfaden aufgehängte Zweiflügelradiometer zur Messung sehr kleiner Gasdrucke (sogenanntes Knudsengebiet) zu verwenden, und leiten für den Druckunterschied auf den beiden Seiten eines Radiometerflügels bei sehr tiefem Druck eine Formel ab. (Physica 1. 3—6; ausführl. Ref. vgl. Physik. Ber. 2. 707. Ref. WESTPHAL.)

PFLÜCKE.

B. Anorganische Chemie.

Eichelberg, *Die thermischen Eigenschaften des Wasserdampfes im technisch wichtigen Gebiet*. Aufstellung von Gleichungen, in denen sämtliche Zustandsgrößen des Überhitzungsgebietes von 0—20 Atmosphären einerseits und von Sättigung bis 550° andererseits, ferner der Verlauf des Sättigungsdruckes u. der Verdampfungswärme, sowie Entropie und Wärmeinhalt gegeben sind. (Forschungsarb. auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 220. S. 31ff.; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 2. 785—86 Referent MAX JAKOB.)

PFLÜCKE.

W. S. Titow, *Die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und einer gasförmigen Phase*. Wenn die Luft bei dem Atmosphärendruck u. der Temp. 20° α Volum %₀₀ von Chlor enthält, so sind y Volumen unter dem entsprechenden Partialdruck in W. gel.; y läßt sich aus der Formel berechnen: $(y - 1,748)\alpha^2 = (7,52)^3$, die, z. B. für $\alpha = 10\%$, die gel. Menge des Chlors y gleich 74,27 Volumen (unter 7,6 mm Druck) des W. gibt. Die ausgeführte Formel, die durch Verss. für verschiedene α bestätigt ist, stellt eine Folgerung der Unterss. von A. A. JAKOWKIN dar, der im Jahre 1898 die Frage über die Hydrolyse des Chlors sorgfältig untersucht hat. (Nachr. d. Physik.-chem. Lab. d. Semsoinsés, redig. von W. ARKADIEW 1917. 102—10. Moskau.)

ARKADIEW.*

Paul Pascal, *Untersuchung über die Destillation der Salpetersäuren und der Salpeterschwefelsäuregemische*. (Gemeinsam mit Garnier.) Ausführliche Darstellung einer schon früher referierten Arbeit (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 589; C. 1918. I. 261). Bzgl. des umfangreichen Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. de Chimie [9] 15. 253—90. Mai-Juni 1921. [7/10. 1920.] Lille, Faculté des sciences.)

RICHTER.

Alexander Fleck und Thomas Wallace, *Elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Natriumhydroxyd*. Da es kein Gefäßmaterial gibt, das nicht leitfähig

und nicht porös ist und dem Angriff von geschmolzenem NaOH widersteht, wird ein eisernes Gefäß mit etwa 1 Tonne Inhalt von der Form eines umgekehrten Kegels gewählt. NaOH wird darin bei 360° geschmolzen, und der Widerstand zwischen Nickelelektroden, deren Abstand verändert wird, gemessen. Die Elektroden befinden sich dabei inmitten der obersten Schicht der Schmelze, um den Einfluß des leitenden Gefäßes nach Möglichkeit auszuschalten. Die erhaltenen Kurven zeigen, daß mit zunehmendem Abstand der Widerstand steil ansteigt, dann wird der Anstieg flacher, und schließlich ist Zunahme des Elektrodenabstandes ohne Einfluß auf den Widerstand. Anwendung von Wechselstrom gibt dasselbe Resultat. Bei der Besprechung des Einflusses, den Veränderung der Größe der Elektroden hat, werden die gefundenen Kurven wiedergegeben, ohne sie näher zu diskutieren. Außerdem werden Feststellungen über den Stromlauf in wässrigen Lsgg. gemacht. Anstieg der Temp. der Schmelzen um 1° vermindert den Widerstand um 2,04·10 Ohm, bezw. 0,102%, bei einer Elektrodenoberfläche von 4,5·1,1 cm. Die Zersetzungsspannung wurde zwischen 320 und 480° bestimmt unter Benutzung von Nichromelektroden. Sie fällt mit steigender Temp.; der Koeffizient wurde zu $2,25 \times 10^{-3}$ gefunden (vgl. NEUMANN u. BERGVE, Ztschr. f. Elektrochem. 21. 143; C. 1915. I. 1196). Dabei zeigt sich, daß die Volt-Amperekurve in der Nähe des Nullpunktes keine gerade Linie ist. Bei Anwendung von Na-Elektroden entsteht eine dem OHM'schen Gesetz entsprechende, durch den Nullpunkt gehende Kurve. (Trans. Faraday Soc. 16. [2] 346—59. Februar 1921. [14/6.* 1920.] ZAPFNER.

Wheeler P. Davey und Frances G. Wick, *Die Krystallstruktur von zwei seltenen Halogensalzen*. Die Krystallstruktur von CsCl und TlCl wurde nach der Methode von HULL ermittelt. Die Cs⁺-Ionen befinden sich in den Ecken eines Würfels, in dessen Zentrum die Cl⁻-Ionen liegen. Die Kantenlänge ist $a = 4,12 \text{ \AA}$. TlCl besitzt dieselbe Struktur, jedoch mit $a = 3,85 \text{ \AA}$. Es ist bemerkenswert, daß diese röntgenographisch ermittelten Strukturen nicht mit den schon von W. L. BRAGG aus kristallographischen Daten angenommen übereinstimmen, demzufolge sie wie die übrigen Halogensalze gebaut sein sollten. (Physical Review [2] 17. 403—4.) SCHIEBOLD.*

P. H. Brace, *Einige Bemerkungen über das Calcium*. (Journ. Inst. Metals 25. 153—74. [9/3.*] East Pittsburgh, Pa., U. S. A. — C. 1921. III. 153.) RÜHLE.

C. G. Mac Arthur, *Löslichkeit des Sauerstoffs in Salzlösungen und die Hydrate dieser Salze*. Die Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, KJ, KNO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgCl₂, BaCl₂, CaCl₂, NH₄Cl und von Rohrzucker von verschiedener Normalität wurden im Thermostaten bei 25° öfter umgeschüttelt, dann in einen 250 ccm-Kolben gefüllt, mit 1 ccm einer alkal. KJ-Lsg. und mit 1 ccm einer Lsg. von MnCl₂ vers. Alsdann wurde umgeschüttelt, worauf man den entstandenen Nd. sich absetzen ließ. Nach Zusatz von starker HCl wurde alsdann mit $\frac{1}{100}$ -norm. Na₂S₂O₅ titriert. Der in reinem W. von 25° gel. O₂ wurde auf diese Weise bei 76 cm Druck zu 5,78 ccm pro l bestimmt. Die mit den Lsgg. erhaltenen Zahlenwerte zeigten, daß mit zunehmender Konz. der Lsg. die Löslichkeit des O₂ in regelmäßiger Weise abnimmt. Einen sehr großen Einfluß auf die Löslichkeit des Gases übt NH₄Cl aus; sie ist bei Ggw. dieses Salzes viel kleiner als in den anderen Salzlsgg. Rohrzucker wird, wie festgestellt wurde, durch den gel. O₂ in geringem Betrag oxydiert, wodurch die Best. des in diesen Lsgg. enthaltenen O₂ beeinflußt wird. Der gel. O₂ bildet mit einer gewissen Anzahl W.-Molekeln Hydrate. Bei Ggw. von gel. Salzen, die ebenfalls Hydrate bilden, ist die Wassermenge, die auf den O₂ einen lösenden Einfluß ausübt, kleiner als bei Abwesenheit der Salze; deshalb nimmt die Löslichkeit des Gases mit steigender Konz. der Lsg. ab. Dieses normale Verh. zeigen KCl, KBr, K₂SO₄, BaCl₂, CaCl₂, und MgCl₂. Die anderen untersuchten Salze geben für die weitgehend dissoziierten Salze niedrige Werte der

Löslichkeit. Dies rührt entweder daher, daß die besonderen Ionen die Löslichkeit des O_2 bis zu einem bestimmten, dem betreffenden Ion eigentümlichen Betrag erhöhen, oder daß die Zunahme der Löslichkeit des O_2 von der Potentialdifferenz zwischen den beiden anwesenden Ionen hervorgerufen wird (Journ. Physical Chem. 20. 495—502. Juni 1916. Biochem. Abt. der Univ. v. Illinois.) BÖTTGER.

Takejirō Murakami, *Über das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Eisen-Silicium.* (Vgl. GUERTLER u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 47. 163; C. 1905. II. 1488) Die Proben wurden aus einem sehr reinen Stahl und einem Ferrosilicium mit 94,8% Si in mit MgO ausgekleideten Graphittiegeln zusammengeschmolzen. Untersucht werden 22 Proben mit einem Gehalt bis 32,7% Si. Die thermische Unters. ergibt von 10,8—16% Si einen, von 16—23% zwei, über 23% drei Haltepunkte. Der erste Haltepunkt sinkt mit zunehmendem Si-Gehalt bis 23% Si, um dann wieder zu steigen. Der zweite Haltepunkt entspricht der Abscheidung von Fe_3Si_2 aus der festen Lsg. $Fe + Fe_3Si_2$, er steigt mit zunehmendem Si-Gehalt von 16—23% von Zimmertemp bis 1020°. Über 23% entspricht der zweite Haltepunkt der Ausscheidung einer gesättigten festen Lsg. von $FeSi$ in Fe . Der dritte Haltepunkt entspricht der B. von Fe_3Si_2 aus dem ausgeschiedenen $FeSi + Fe$.

Die magnetische Unters. wird mit einem Magnetometer in einem Feld von 160—230 Gauß ausgeführt. Bis 16% Si zeigen die Kurven einen, bis 27% zwei, darüber hinaus wieder einen Knickpunkt. Der bei 450° liegende Knick von 16% Si aufwärts ist der Sättigungspunkt der festen Lsg. von Fe_3Si_2 in Fe . Die bei 26,9 und 27,3% Si zeigen einen geringen Knick wohl nur infolge ungenügender Abkühlung. Die Kurven der dicht unter 20% Si liegenden Legierungen zeigen die Nichtexistenz von Fe_3Si_2 . Die Umwandlung bei 90° beginnt bei 16% Si, steigt bis 25,25% und fällt dann wieder, es ist also eine magnetische Umwandlung von Fe_3Si_2 . Die Legierungen über 29% sind fast unmagnetisch, demnach ist $FeSi$ nicht magnetisch.

Schließlich werden verschiedene Proben, nach unterschiedlicher Wärmebehandlung mit HCl , HNO_3 geätzt, in Mikrophotographien wiedergegeben. Auch sie bestätigen die folgenden allgemeinen Ergebnisse: In dem System bestehen 2 Verb. Fe_3Si_2 und $FeSi$, Fe_3Si_2 ist magnetisch mit einem kritischen Punkt bei 90°, $FeSi$ nicht. Fe_3Si existiert nicht, weder als Verb., noch als feste Lsg. Fe_3Si_2 löst sich in Fe bis zu 16% Si. Der kritische Punkt dieser festen Lsg. fällt von 790 auf 450° mit von 0,16% steigendem Si Gehalt. Mit steigender Temp. steigt die Löslichkeit auf 23% Si bei 1020°. Über 1100° zerfällt Fe_3Si_2 in $Fe + FeSi$, und umgekehrt entsteht beim Abkühlen von Schmelzen mit über 23% Si zuerst $FeSi$, und dann bei 1020° bildet sich aus $(Fe + FeSi)$ Fe_3Si_2 . (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [I] 10. 79—92. Juni. Iron and Steel Research Inst.) ZAPPNER.

Tomiya Sutoki, *Über eine anormale thermische Ausdehnung in gehärteten irreversiblen Nickelstählen.* Vf. untersucht im Gegensatz zu anderen Autoren gehärtete Nickelstähle mit hohem C Gehalt. Der Ni-Gehalt der Proben schwankt zwischen 2 und 30%, der C-Gehalt beträgt etwa 0,9%. Zur Erlangung martensitischer Struktur wurden die Stähle mit niedrigem Ni-Gehalt in 900° warmem Öl, die mit hohem in fl. Luft abgeschreckt. Die thermische Ausdehnung wurde mit dem Dilatometer gemessen, die Proben wurden dabei im Vakuum erhitzt. Die Ausdehnungstemperaturkurven wurden mit der von reinem C-Stahl mit 0,94% C verglichen. Durch Zusatz von Ni wird die erste anomale Kontraktion immer undeutlicher, um bei 10% Ni ganz zu verschwinden. Die zweite anomale Kontraktion bleibt im ganzen untersuchten Bereich. In niedrig-%ig. Ni-Stählen ist also α - und β -Martensit, in hoch-%ig. nur β -Martensit vorhanden. Beim Abschrecken hoch-%ig. Ni-Stähle wird Austenit in β -Martensit umgewandelt, die Umwand-

lung in γ -Martensit findet aber nicht mehr statt (durch Experiment bewiesen). Die durch Tempern erzielte Wirkung ist in Ni-Stählen gering, da im Ferrit gel. Ni die Zers. von Zementit bei höherer Temperatur erleichtert. Die Anlaßtemp. von C Stählen steigt durch Ni-Zusatz zuerst schnell und dann langsam bis auf 450°. Die Umwandlungspunkte $Ac_{1,3}$ und $Ar_{1,3}$ fallen stark mit zunehmendem Ni-Gehalt. $Ac_{1,3}$ fällt bei einem Stahl mit 30% Ni mit der Anlaßtemp. von β -Martensit zusammen. $Ar_{1,3}$ fällt noch schneller und sinkt bei 27% Ni unter Zimmertemp. Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren zeigt, daß die Temp. dieser Umwandlungen stark durch den C-Gehalt beeinflußt werden.

Die magnetische Unters. wird an 5 mm starken, 7 cm langen Stücken im Magnetometer im Feld von 160 Gauß ausgeführt. Stähle mit niedrigem Ni-Gehalt zeigen mit steigender Temp. bei 180° ein schwaches Maximum, die Umwandlung von α -Martensit in Perlit anzeigend, dann steigen sie stark bis 300°, einem ausgeprägten Maximum, β -Martensit wird in Sorbit umgewandelt. Weiterhin fällt die Kurve steil ab zum Punkt $Ac_{1,2,3}$. In hoch-%ig. Ni-Stählen ist der Anstieg nicht so steil, ein Maximum bei 180° ist nicht mehr vorhanden, entsprechend dem Fehlen von α -Martensit, die Umwandlung in Sorbit liegt bei etwa 400°. Bei Stahl mit 29 und 30% Ni liegt noch ein Abfall der Magnetisierung bei etwa 60°, wohl Zementitumwandlung entsprechend. Die hierbei gefundenen Beziehungen zwischen Anlaßtemp. u. Ni-Gehalt sind dieselben, wie die bei den dilatometrischen Messungen bestimmten. (Science reports of the Tôhoku imp. Univ. [I] 10. 93—99. Juni.) ZAP.

O. Hönigschmid und L. Birckenbaob, *Revision des Atomgewichts des Wismuts. Analyse des Wismutchlorids und Wismutbromids.* (Kurze Ref. nach Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. und Ztschr. f. Elektrochem. vgl. C. 1920. III. 122. 1921. III. 996.) Nachzutragen ist noch folgendes: Gegen das Verf. von CLASSEN und NEY (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 115. 253; C. 1921. III. 96) kann der Einwand erhoben werden, daß das Wismuttriphenyl Mutterlauge eingeschlossen und Luft an seiner Oberfläche adsorbiert haben könnte. Auch die von ihnen gewählte Art der Wägung ist nicht fehlerfrei. Unter Zugrundelegung der richtigen Atongewichte ergibt sich aus ihrer Arbeit $Bi = 208,91 \pm 0,05$. Die früheren Werte der Vff. bedürfen einer geringen Korrektur, da es sich herausstellte, daß der zur Darst. des destillierten W. verwendete Ag-Kühler unter der Einw. der Laboratoriumsluft an das W. Ag abgab (ca. 0,2 mg pro 1000 cem). Dies ist auch für die Darst. von *Leitfähigkeitswasser* zu berücksichtigen. Als Mittel von 8 Analysenreihen ergibt sich dann $Bi = 208,998$ oder, wenn die korrigierten Werte beiseite gelassen werden, 208,997, abgerundet 209,00 (Ag = 107,88). — Das zur Darst. des Bi verwandte $Bi(NO_3)_3$ wurde in folgender Weise gereinigt: Das mit Schwefelammonium gefüllte Sulfid wurde zur Entfernung von Fe mit verd. HCl am Rührwerk digeriert, in verd. HNO₃ gel. und das aus der eingeengten Lsg. auskristallisierte Nitrat mit NaOH geschüttelt, wodurch Pb in Lsg. geht. Aus der Lsg. des Oxyds in HNO₃ wurde durch fraktionierte Fällung mit W. basisches Nitrat abgeschieden, das durch Krystallisation aus stark salpetersaurer Lsg. nach MYLIUS gereinigt wurde. Eine weitere Probe Bi wurde aus schon sehr reinem BiCl₃ durch Fällen mit NH₃ und Schmelzen mit KCN gewonnen. Eine endgültige Reinigung wurde durch Elektrolyse in salpetersaurer Lsg. erzielt. Als Indicator für die Reinheit des Metalls kann die Farblosigkeit des daraus gewonnenen Chlorids dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1873—1904. 17/9. [18/5.] München, Akad. d. Wiss.) RICHTER.

James Brierley Firth, *Die Aufnahme von Wasserstoff durch amorphes Palladium.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 171; C. 1920. III. 38.) Das Aufnahmevermögen von Pd-Schwarz für H₂ ist abhängig von der Darst. — Pd-Schwarz enthält sowohl amorphes, wie auch krystallinisches Pd in verschiedenem Verhältnis, je nach der ursprünglichen Herstellungsweise. — Das Aufnahmevermögen bei

niederen Temp. hängt ab von der Temp., bei der die Aufnahme beginnt. — Pd-Schwarz, das bei 100° mit H₂ gesättigt wurde, nimmt weitere Mengen H₂ auf, wenn es allmählich im Gas abgekühlt wird. — Ein Vergleich des Aufnahmevermögens bei Temp. von 100° bis -190° zeigt eine geringe Abnahme von 100° bis 20° und eine beständige Zunahme von 20° bis -190°. — Beim Erhitzen von Pd-Schwarz nimmt die Menge der kristallinen Modifikation zu. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1120—26. Juli. [10/5.] Nottingham, Univ.)
SONN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

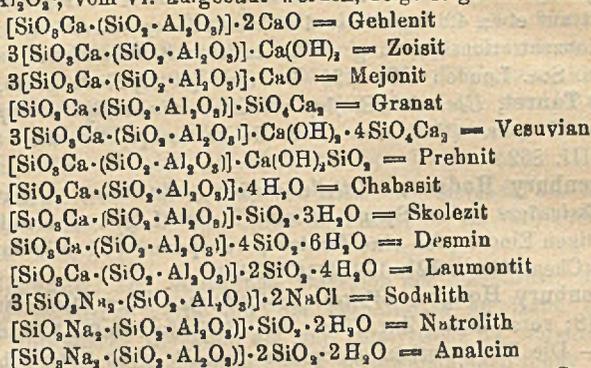
Wilhelm Kitel, *Betrachtungen über die Gestalt einfacher und verzwilligter Krystalle im Lichte der Gittertheorie*. Aus dem GIBBS-CURIESchen Gesetze folgt, daß beim Wachstum der Krystalle stets jene Flächen bevorzugt werden, deren Oberflächenspannung klein ist. Dies gilt nun nach Vf. nicht bloß für die freie Oberfläche, sondern auch für die Symmetrieebenen von Zwillingen, wie am Beispiel der Zinkblende gezeigt wird. Die Oberflächenspannung, die sich nach der Methode von BORN u. STERN berechnen läßt, ist für die freie Oberfläche am kleinsten bei den {110}-Ebenen; im Gittersystem eines Zwillings ist hingegen die Oberflächenenergie für die Symmetrieebenen der Zwillinge {112} besonders klein, wodurch sich die auftretende Wachstumsvermehrung an der Zwillingsgrenze erklären läßt. (Senckenbergiana 2. 81—82. 1919.)
THIRING.*

O. Hackl, *Ein neues Nickel-Arsenmineral*. Aus der Umgebung von Radstadt (Salzburg) stammendes Mineral, metallglänzend, mit weißer, ins Graue spielender Farbe, Würfel von ca. 1/2 cm Seitenlänge. Analyse: As 30,64, Ni 67,11, Cu 0,99, Fe 0,61, Co 1,29, Ag 0,01655, Sa. = 100,66. Chloanthit hat stets As stark überwiegend über Ni, es handelt sich also um ein neues Mineral, dem nach obiger Analyse (1As : 2,80Ni) die Formel As₂Ni₃ zukommen würde. (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1921. 107—8. Juli-August.)
SPANGENBERG.

Randoin, *Beitrag zur Kenntnis der kugelförmigen Kieselsäure, die das Äquivalent der Silextone im Süden des Pariser Beckens bildet*. Beschreibung von pulverigen, ziemlich fettig anzufühlenden, weiß bis graugelblichen Opalmassen, die aus mehr oder minder regelmäßigen Kügelchen von 8—12 μ Größe bestehen. Silextone und ihr Äquivalent, die pulverige SiO₂, werden in genetische Beziehung gebracht zu an Nadeln von Kieselschwämmen armen, bezw. reichen, entkalkten Kreideablagerungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1046—49. 25/4.*) SPA.

B. Gossner, *Zur chemischen Konstitution von Silicaten*. Vf. unternimmt den Vers., in die Konst. der Silicate mit ganz anderen Voraussetzungen und infolgedessen auch abweichenden Ergebnissen einzudringen, als dies z. B. von J. JAKOB (Helv. chim. Acta 3. 669; C. 1921. I. 524) durch Anwendung der Koordinationslehre geschehen ist. Soweit die mehr oder weniger hochkomplizierten chemischen Formeln, die die Lehrbücher für die Silicate angeben, nicht gleichzeitig auch für wirklich existierende Einzelmoleküle gelten, sollte man die Zus. eines Krystalles nicht durch die bisher übliche molekulare Schreibweise ausdrücken. Wie man bei einem echten Doppelsalz oder einer echten Krystallwasserverb. die besondere Art der Bindung durch besondere Form der Schreibweise zum Ausdruck bringt, so lassen sich komplexe Silicatkrystalle chemisch entsprechend formulieren, wenn folgende Annahmen eingeführt werden: Eine geringe Anzahl einfacher silicatischer Molekülindividuen bilden die Komponenten komplizierterer Silicatkrystalle. Diese Moleküle sind besonders befähigt, sich beim Übergang in den Krystallzustand doppelsalztähnlich zu vereinigen. Solche einfachen Moleküle sind z. B.: SiO₂Na₂, SiO₂Ca, SiO₂Mg, SiO₂·Al₂O₃, SiO₂, AlO₂H, AlO₂H₂ usw. — Sobald diese Auffassung angenommen wird, können besonders Beziehungen der Paragenese geeignete Hilfsmittel liefern zur Auffindung dieser einfachen Moleküle in einem komplexen Silicat-

krystall. — Die vertretene Ansicht wird an folgenden Mineralgruppen durch Angabe von entsprechenden Formulierungen erläutert: Kalktonerdesilicate, Gruppen Kaolin-Serpentin, Sillimanit-Cordierit, Alkali- u. Kalksilicate, Chondroit-Phlogopit, Pyroxengruppe. In welcher Weise z. B. eine große Anzahl komplexer Silicate durch Addition aus den beiden Stoffen Nephelin, $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot [\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$, und Anorthit, $\text{SiO}_2\text{Ca} \cdot [\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$, vom Vf. aufgebaut werden, zeigt folgende Zusammenstellung:



(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 513—25. 1/9.)

SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

Marcel Delépine, *Über aktive Racemate*. Wenn von zwei isomorphen Substanzen A und B jede in zwei enantiomorphen, aber ebenfalls isomorphen Molekülen a_+ und a_- , bzw. b_+ und b_- , auftritt, so können Mischkrystalle aus p Molekülen A u. $(1-p)$ Molekülen B aufgefaßt werden als Racemat von A , dessen Moleküle a_+ und a_- teilweise durch Moleküle b_+ und b_- ersetzt sind. Ein derartiger Mischkrystall ist gegeben durch $[pa_+ + (1-p)b_+] + [pa_- + (1-p)b_-]$. Wenn a_+ und b_+ , bzw. a_- und b_- , ihrerseits ebenfalls als isomorph (und zusammenkrystallisierbar) zu betrachten sind, braucht der Anzahl a_+ nicht die gleiche Anzahl a_- im Mischkrystall zu entsprechen, nur die Summen $a_+ + b_+$ u. $a_- + b_-$ müssen gleich sein. Wenn nun a_{\pm} u. b_{\pm} nicht das gleiche molekulare Drehungsvermögen besitzen, muß diese spezielle Art von racemischen Mischkrystallen optisch aktiv sein, besonders wenn etwa b_+ und a_- , bzw. a_+ und b_- , gleich Null genommen werden. — Die Kombination von *d*-Arseniotartrat und *l* Antimoniotartrat von Na lieferte nur inaktive Krystalle. Wenn man aber *d*-Iridokaliumtrioxalat, $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2$, in gesättigter Lsg. äquimolekular mit *l*-Rhodokaliumtrioxalat, $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2$, mischt, erhält man Krystalle mit dem erwarteten Drehungsvermögen, die bei langsamer Krystallisation den triklinen mit $4,5\text{-H}_2\text{O}$ krystallisierenden racemischen Rh-, bzw. Ir-Salzen gleichen. — Ein weiteres Beispiel aktiver Racemate liefern Mischungen von *d*-Ca Chlorocampfersulfonat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OCl} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$, mit *l*-Ca-Bromocampfersulfonat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$, die ein „aktives“ Racemat (prismatische Krystalle mit $5\text{H}_2\text{O}$) ergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1049—52. 25/4. [18 4*].)

SPANGENBERG.

Alf Gillet, *Umlagerung ungesättigter Verbindungen in saurem Medium*. Fortsetzung der Betrachtungen über Umlagerungen (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 29. 192; C. 1920. III. 708). Neues experimentelles Material wird nicht gebracht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 138—53. Juni [4/6.] 226—52. Aug.-Sept.) RICHTER.

John Driver und James Brierley Firth, *Die Adsorption von Alkohol und Wasser durch Tierkohle*. (Vgl. FIRTH, Journ. Chem. Soc. London 119. 926; C. 1921. III. 689) Die Adsorptionsgeschwindigkeit bei W ist außerordentlich klein; erst nach etwa 70 Tagen ist das Gleichgewicht erreicht, während es bei A schon

nach etwa 37 Tagen der Fall ist. — 1 g Tierkohle adsorbiert 0,13 ccm W., dagegen 0,62 ccm A. — Beim Schütteln mit (A. + W.)-Gemischen wird vor allem erst A. adsorbiert, und die Menge A., die bei 25° in den ersten 24 Stdn. aufgenommen wird, ist abhängig vom Alkoholgehalt der Mischung. Bei 90%ig. A. hat die Tierkohle fast $\frac{5}{6}$ der zur Sättigung nötigen Menge aufgenommen. Ist der Alkoholgehalt weniger als 25%, so bleibt die Adsorption von A. sehr gering. — Sinkt der Prozentgehalt auf etwa 4,88%, so ist die Adsorptionsgeschwindigkeit so klein, daß sich eine Konzentrationsänderung nicht mehr mit Sicherheit nachweisen läßt. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1126—31. Juli. [30/5.] Nottingham, Univ.) SONN.

Georges Tanret, *Über den Einfluß von Ammoniummolybdat auf das Drehungsvermögen des Mannits.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 678—83. 20. 8. [24/6.] — C. 1921. III. 862.) RICHTER.

•E. Rattenbury Hodges, *Mitteilung über Aluminium.* Durch mehrtägige Einw. von *Essigsäure* auf Al-Späne erhielt Vf. eine Lsg. von Aluminiumacetat, die beim vorsichtigen Eindampfen eine farblose, transparente, ziemlich steife, kolloidale M. lieferte. (Chem. News 121. 178. 8/10. 1920.) JUNG.

E. Rattenbury Hodges, *Weitere Mitteilungen über Aluminium* (vgl. Chem. News 121. 178; vorst. Ref.) Zur Einw. von *Essigsäure* auf Al ist die Ggw. von O notwendig. — Die Rk. zwischen Al-Spänen und Br geht unter lebhaftem Glühen u. B. von wasserfreiem Bromid vor sich. Bromwasser wirkt langsam auf Al ein. — Eine konz. Lsg. von *Weinsäure* greift Al nicht an, ebenso *Citronensäure*. Eine k. gesättigte Lsg. von *Oxalsäure* löst Al in einigen Wochen; beim Eindampfen bildet die Lsg. einen ölartigen Film, der beim Trocknen eine hyroskopische, kolloidale M. bildet. — Konz. H_3PO_4 greift Al-Späne leicht an; Sn dagegen nicht. (Chem. News 123. 141. 9/9.) JUNG.

Charles Mouren, Marcel Murat und Louis Tampier, *Acrylsäure und Acrylsäureester, Halogenpropionsäuren und Halogenpropionsäureester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1921. III. 820) Nachzutragen ist folgendes: *Acrylsäuremethylester.* Kp_{701} 80,7°. D_4^0 0,9735; D_4^{15} 0,9564 — *Acrylsäurebutylester.* Kp_{766} 138—140°. D_4^0 0,9202; D_4^{15} 0,9110. — *Acrylsäureäthylester.* D_4^0 0,9425; D_4^{15} 0,9245. — *Acrylsäureisoamylester.* Kp_{760} 157—159°. D_4^0 0,9188; D_4^{15} 0,9022. — *Acrylsäureallylester.* Kp_{37} 72°. D_4^0 1,0001; D_4^9 0,9945; D_4^{15} 0,9886. $n_D^{20} = 1,4390$. — *Acrylsäurebenzylester.* Kp_{780} 228°. D_4^0 1,0789; D_4^{15} 1,0630. — *Acrylsäurementhylester.* D_4^0 0,9378. — β -Chlorpropionsäuremethylester. D_4^0 1,2036; D_4^{15} 1,8161. — β -Chlorpropionsäureäthylester. Kp_{20} 80°. D_4^0 1,1315. — β -Chlorpropionsäurebutylester. Kp_{15} 97°; Kp_{22} 104°. D_4^0 1,0814; D_4^9 1,0728; D_4^{15} 1,0708. $n_D^{20} = 1,4385$. — β -Chlorpropionsäureisobutylester. $Kp.$ 191—193°. D_4^0 1,066. — β -Chlorpropionsäureisoamylester. Kp_{20} 121°. D_4^0 1,0544; D_4^{11} 1,0443; D_4^{15} 1,0419. $n_D^{11} = 1,4380$. — β -Chlorpropionsäurebenzylester. Kp_{13} 154—155°. D_4^0 1,1947; D_4^{12} 1,1813; D_4^{15} 1,1809. $n_D^{12} = 1,5234$. — β -Brompropionsäuremethylester. D_4^0 1,5122; D_4^{15} 1,4897. — β -Brompropionsäureäthylester. Kp_{44} 112°. D_4^0 1,4409; D_4^{15} 1,4123. $n_D^{18} = 1,4569$. — β -Brompropionsäurebutylester. Kp_{20} 130°. D_4^0 1,3011; D_4^{15} 1,2609. — β -Brompropionsäureisoamylester. D_4^0 1,2434; D_4^{15} 1,2217. — β -Jodpropionsäuremethylester. Kp_{768} 188°. D_4^{15} 1,8408. — α,β -Dibrompropionsäuremethylester. Kp_{25} 115°. D_4^0 1,9605; D_4^{17} 1,9499. $n_D^{17} = 1,5147$. — α,β -Dibrompropionsäureäthylester. Kp_{22} 112°. D_4^0 1,8188; D_4^{15} 1,7882. $n_D^{18} = 1,5015$. — α,β -Dibrompropionsäureallylester. Kp_{746} 215—220°. (Ann. de Chimie [9] 15. 221—52. Mai-Juni 1921. [2 11. 1920.] Collège de France.) RICHTER.

William Thomas, *Anorganische Komplexsalze.* Teil I. *Kaliumferrioxalat* und *Kaliumkobaltmalonat.* *Kaliumferrioxalat*, $[Fe(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$. Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ löst sich in einer Lsg. von saurem K-Oxalat bei 35—40° mit grüner Farbe auf; beim Stehen scheiden sich monokline Krystalle ab. — Mit Strychnin bilden

sich gelbe Krystalle des Distrychninferrooxalats; ebenso wirken Brucein und Cinchonin reduzierend. — Aktives α -Phenyläthylaminferrioxalat gibt mit BaCl_2 grünes $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2\text{Ba}$, das durch K_2SO_4 in das Kaliumferrioxalat verwandelt wird. Bei schnellem Arbeiten erhält man aktives Salz — $[\text{M}]_2$ nach 15 Min. 874° , nach 30 Min. 437° — l-Base ergibt l-Komplexsalz, d-Base die d-Verb. — *Kaliumkobaltmalonat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2]_2\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Man löst Kobaltcarbonat in einer gesättigten Lsg. der berechneten Menge von saurem K-Malonat auf. Hierauf gibt man zu der abgekühlten (unter 0°) Lsg. PbO_2 und allmählich 50%ig. Essigsäure. Das Filtrat gießt man in das 3-fache seines Volumens 97%ig. A. — Tiefgrüner, krystallinischer Nd. — Viel unbeständiger als die Oxalatverb.; eine Lsg. scheidet beim Stehen Kobaltosalz ab. — Das Na- u. NH_4 -Salz sind noch unbeständiger. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1140—45. Juli. [16/6.] Cambridge, Univ.) SONN.

Georges Tanret, *Über den Einfluß von Ammoniummolybdat auf das Drehungsvermögen einiger Zucker*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 670—78. 20/8. [24/6.] — C. 1921. III. 821.) RICHTER.

Andrée Chandun, *Die diastatische Inversion der Saccharose: das Gesetz der Hydrolyse*. Mathematische Verfolgung der Verhältnisse an Hand eigener Vers. Danach ist die diastatische Inversion als eine katalytische Rk. aufzufassen, bei der sich der Katalysator vorübergehend mit dem umzuwandelnden Stoffe vereinigt; die Schnelligkeit, mit der die B. dieses Zwischenkörpers erfolgt, ist unendlich groß im Verhältnis zur Schnelligkeit, mit der die Aufspaltung geschieht. Der Fortgang des Vorganges hängt von dem Verhältnis der Konz. des Zuckers und des Enzyms ab; sinkt es unter eine der angewendeten Enzym- bzw. eigentümliche Grenze, so folgt die Rk. dem WILHELMYSchen Gesetze, und es ist die Schnelligkeit der Hydrolyse proportional dem Zuckergehalte und unabhängig von der Menge der Invertase. Steigt das Verhältnis über diese Grenze, so ist die Schnelligkeit der Hydrolyse erst beständig und nimmt dann ab; sie ist proportional dem Gehalte an Invertase u. unabhängig von der Konz. des Zuckers, falls diese nicht zu hoch ist. (Vgl. Ann. de Chimie [9] 13. 301; C. 1921. I. 351.) (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 38. 345—52. März. [15/3.*]) RÜBLE.

Frank Tutin, *Das Verhalten von Pektin gegen Alkalien und Pektase*. Gereinigtes Pektin aus Äpfeln zeigte schwach saure Rk., so daß es 1,5% seines Gewichtes an NaOH sofort neutralisierte. Beim Stehen der wss. Lsg. mit überschüssigem Alkali bei Zimmertemp. wurden in $\frac{1}{2}$ Stde. weitere 12,35% neutralisiert, weiterhin nur noch Spuren. Beim Ausäuern fiel dann Pektinsäure aus. Bei 80° wurde viel mehr Alkali ohne bestimmten Endpunkt neutralisiert. Die Fl. wurde dunkel und lieferte keine Pektinsäure mehr. Beim Destillieren von Pektin mit überschüssigem Alkali wurde nicht nur $\text{CH}_2\text{-OH}$ erhalten, wie von FELLEBERG (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 225; C. 1914. II. 942) fand, sondern auch Aceton, etwa 1 Teil auf 2 Teile von jenem. Dasselbe war auch nach Stehen mit 13,4% NaOH oder selbst mit der Hälfte, nachfolgendem Ansäuern und Dest. der Fall. Die gleichen Mengen beider Prodd. wurden auch nach Einw. von Pektase in Ggw. von CaCO_3 (aus Klee) erhalten, wobei im übrigen Ca-Pektat entsteht. — Die Pektine aus Karotten und Steckrüben verhielten sich wie dasjenige aus Äpfeln. Das offenbar weniger reine Pektin aus Mangoldwurzeln lieferte bei Dest. mit Alkali eine beträchtliche Menge NH_3 . (Biochemical Journ. 15. 494—97. [16/6.] Long Ashton [Bristol], Univ. of Bristol Agric. and Hortic. Res. Station) SPIEGEL.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromirhodanide. I.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 131—64. 8/8. — C. 1920. I. 414.) GÜNTHER.

Thomas Ewan und John H. Young, *Die Darstellung von Guanidinsalzen und von Nitroguanidin*. Man scheint bisher als Hauptprod. der Rk. zwischen Dicyan-

diamid und einem NH_4 -Salz beim Erhitzen ein Diguandinsalz gehalten und übersehen zu haben, daß dabei sehr hohe Beträge an *Guanidinsalzen* entstehen können (vgl. BAMBERGER und DIECKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 543). Vff haben nach dieser Rk. Nitrate (1), Thiocyanate (2), Sulfate (3) und Chloride (4) des Guanidins hergestellt; die Rk. wurde durch Erwärmen eingeleitet, ging dann infolge der Eigenwärme der Rk. weiter und wurde durch erneutes Erwärmen einige Zeit auf bestimmter Höhe gehalten; es betrug bei den Verss.:

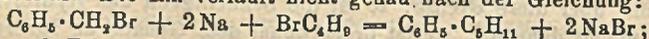
	1.	2. ¹⁾	3.	4. ²⁾
Dicyandiamid	300	55	60—62	80
NH_4 -Salz	576	100	100	100
höchste Temp.	200°	—	180°	—
Dauer des Erhitzens (Stdn.)	1½	—	—	—
Ausbeute	90—95%	90%	83%	—

¹⁾ ähnlich wie 1. dargestellt. — ²⁾ ähnlich wie 3. dargestellt. (Vgl. WERNER und BELL, Journ. Chem. Soc. London 117. 1133; C. 1921. I. 210.)

Nitroguanidin haben Vff. durch Einw. von H_2SO_4 allein, von HNO_3 allein und von einem Gemische beider Säuren dargestellt. Das erste Verf. erwies sich als am geeignetsten u. gab die besten Ausbeuten. 80 Pfund rohes (90—94%ig.) Guanidinitrat wurde bei 25—33° in 147 Pfund 95%ig. H_2SO_4 gel. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit 514 Pfund W. verd. und vom Nitroguanidin abfiltriert, das gereinigt u. getrocknet etwa 55 Pfund wog, entsprechend 80,2% der Theorie. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 109—12. 15/6. [22/4.*])

RÜHLE.

L. Guy Radcliffe und N. Simpkin, *Normalamylbenzol und einige seiner Abkömmlinge*. Zur Darst. des *n*-Amylbenzols benutzten Vff. das Verf. von SCHRAMM (LIEBIGS Ann. 218. 388) mit einigen Abänderungen, z. B. benutzten sie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ statt des Bromids. Die Rk. verläuft nicht genau nach der Gleichung:



es entsteht auch *Dibenzyl* und *n*-Octan, so daß die Ausbeute an *n*-Amylbenzol nur etwa 25% beträgt. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man den Na-Draht langsam zu dem Gemisch des Benzylchlorids u. Butylbromids, dieses in geringem Überschusse zum theoretischen Betrage, zugibt u. das Gemisch häufig rührt oder schüttelt, nicht aber mit Bzl. verd., die Temp. so niedrig als mit dem Fortgang der Rk. verträglich ist, hält und einige Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen läßt. Kp. des *n*-Amylbenzols ist 201—202° bei 761,2 mm; D_{20}^{20} 0,8602; $n_D^{20} = 1,4751$.

($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{SO}_2$)₂Ba. Darst. durch Einw. eines gleichen Volumens konz. H_2SO_4 auf 10 g *n*-Amylbenzol, Erwärmen, verd. mit W. kochen, Neutralisieren mit BaCO_3 und filtrieren. Feine, weiche Nadeln. Durch trockenes Erhitzen mit PCl_5 , Zugabe zu W. und Ausziehen mit Ä. entsteht $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$. Nadeln, F. 38 bis 39°; l. in Ä., PAe., Chlf., Bzl., CCl_4 und CS_2 . Durch trockenes Erhitzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Mahlen mit k. W. u. Umkrystallisieren aus verd. A. entsteht das Amid $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, F. 86—87°, weiße Krystalle, ähnlich Glaswolle; gibt beim Oxydieren mit KMnO_4 in alkal. Lsg. *p*-Sulfaminbenzoesäure, F. 278—280°. Das K-Salz der Amylbenzol-*p*-sulfosäure gibt beim Schmelzen mit KOH *n*-Amylphenol, Kp. 262°, das in nicht völlig reinem Zustande erhalten wurde. *Mononitro-n*-Amylbenzol. Durch Zugabe von 40 g rauchender HNO_3 (D. 1,508), gemischt mit 20 g Eg. zu 20 g Amylbenzol, gel. in 20 g Eg. unter Kühlung im Anfang; schwachgelbes Öl, $D_{20}^{20} 1,0650$, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Oxydation entsteht *p*-Nitrobenzoesäure, F. 236—237°. — Durch Kupplung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ mit BrC_4H_9 entstand dasselbe *n*-Amylbenzol wie aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und BrC_4H_9 , aber in 2—3-fach besserer Ausbeute. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 119—22. 15/6. [4/3.*])

RÜHLE.

Harold Burton und James Kenner, *Der Einfluß von Nitrogruppen auf die Reaktionsfähigkeit von Substituenten im Benzolkern*. Teil III. *Partielle Reduktion von Dinitrotoluolen mittels Zinnchlorür und Salzsäure*. (Teil II vgl. KENNER und PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 117. 852; C. 1920. III 587.) Aus 3,4-Dinitrotoluol entsteht durch Einw. (bei 160°) von NH_3 in CH_3OH in fast quantitativer Ausbeute 4-Nitro-*o*-3-xylydin. Nach Vff. lassen sich Nitrogruppen, die unter der Einw. von alkoh. NH_3 oder Na-Methylat leicht ersetzt werden, nicht leicht reduzieren. — 2,3-Dinitrotoluol gibt bei der Red. mit SnCl_2 + alkoh. HCl bei 7° reines 2-Nitro-*m*-toluidin. — 3,4-Dinitrotoluol lieferte bei der Red. mit SnCl_2 + HCl ein Gemisch (1:1) der beiden Isomeren. Aus 2,5-Dinitrotoluol bildete sich mit alkoh. NH_3 5-Nitro-*o*-toluidin (88%) und 6-Nitro-*m*-toluidin (12%), während bei der Red. mit SnCl_2 + HCl das Verhältnis 68:32 gefunden wurde.

Experimentelles. 2-Nitro-*m*-toluidin. Aus PAe. + Bzl. tiefrote Prismen, F. 107—108°. Entsteht auch aus 3-Chlor-2-nitrotoluol — aus 2-Nitro-4-hydroxyaminotoluol, F. 106°, über 3-Chlor-2-nitro-*p*-toluidin, F. 67—68° — beim Erhitzen (8 Stdn.) mit konz. NH_4OH bei 200°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1047—53. Juli. [24/5.] Sheffield, Univ.)

SONN.

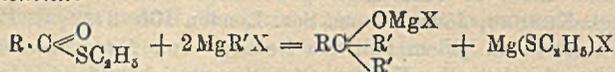
James Kenner und Ernest Witham, *Der Einfluß von Nitrogruppen auf die Reaktionsfähigkeit von Substituenten im Benzolkern*. Teil IV. *Die Kondensation von 3- und 5-Nitro-2-chlorbenzoesäureäthylester mit Hydrazinen*. (Teil III vgl. BURTON und KENNER, Journ. Chem. Soc. London 119. 1047; vorst. Ref.). Die beiden Ester sind nicht so reaktionsfähig wie der 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäuremethyl-ester (vgl. KENNER, Journ. Chem. Soc. London 105. 2732; C. 1915. I. 483); mit Hydrazin entsteht in jedem Fall ein Gemisch von Nitro-2-carbäthoxyphenylhydrazin und dem durch innere Kondensation daraus sich bildenden Indazolderiv.; mit Phenylhydrazin erhält man die Phenyl-derivate dieser beiden Verb. — 2-Chlor-5-nitrobenzoesäureester wird durch Kochen (5 Min.) mit 2-n. NaOH in 5-Nitro-3-keto-2-phenyl-1,3-dihydroindazol umgewandelt: $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Experimentelles. 4-Nitro-2-carbäthoxyphenylhydrazin, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. B. aus 2-Chlor-5-Nitrobenzoesäureäthylester und Hydrazinhydrat durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Mit h. W. gut ausgewaschen. Aus A. gelbe Nadeln, F. 172°. — Acetyl-deriv., $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$. Aus Eg. schwachgrüne Nadeln, F. 191,5°. — Benzalverb., $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Prismatische Nadeln, F. 165—166°. — 5-Nitro-3-keto-1,3-dihydroindazol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. Fällt beim Ansäuern des wss. Filtrats vom Nitrocarbäthoxyphenylhydrazin aus. Wl. in A. Aus Eg. kleine, rötlichbraune Aggregate von Prismen, F. 273° unter Zers. — Acetyl-deriv., $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$. Aus Eg. kleine, hellgelbe Prismen, F. 239°. — Mononatriumsalz, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}$. Tieforangerotes, kristallinisches Pulver. — 4-Amino-3-keto-1,3-dihydroindazoldichlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_3$, 2HCl. Mit Sn + HCl. Nadeln, F. 286° unter Zers. — 4-Nitro-2-carbäthoxyhydrazobenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Durch Erhitzen der beiden Komponenten in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad (8 Stdn.). Aus A. gelbe Prismen, F. 133°. — 4-Nitro-carbäthoxybenzol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Durch Oxydation mit gelbem HgO in alkoh. Lsg. Rote, hexagonale Tafeln, F. 70—71°. — 5-Nitro-3-keto-2-phenyl-1,3-dihydroindazol, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Aus Eg. hellgrüne Nadeln, F. 270—273°. — Mononatriumsalz, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$. Dunkel bräunlichroter, kristallinischer Nd. — 3-Chlor-5-nitroindazol, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Durch Erhitzen mit PCl_5 auf 120—130° (5 Stdn.). Aus Eg. schwachgelbe Nadeln, F. 210—211°. — 3-Chlor-5-nitro-2-phenylindazol, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Kleine Prismen, F. 165°. — 7-Nitro-3-keto-1,3-dihydroindazol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. Aus 2-Chlor-3-nitrobenzoesäureester in A. durch Erhitzen mit wss. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (3½ Stde.). Aus Eg. kupferfarbene Tafeln mit blauem Reflex, F. 290° unter Zers. — Acetyl-deriv. Braune Nadeln, F. 196—197°. — 2-Nitro-6-carb-

äthoxyhydrazobenzol, $C_{15}H_{15}O_2N_2$. Der Ester wird in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin 30 Stdn. auf 100° erhitzt. Der nach dem Abdampfen des A. verbleibende Rückstand behandelt man mit verd. NaOH. Grünlichgelbe Nadeln, F. 119° . Wird durch H_2O nicht verändert. — 7-Nitro-3-keto-2-phenyl-1,3-dihydroindazol, $C_{15}H_9O_3N_3$. Beim Ansäuern der NaOH-Auszüge vorstehender Verb. Kleine, grünlichgelbe Prismen, F. 185° . Das Mononatriumsalz, $C_{15}H_8O_3N_3Na$, C_2H_6O , löst sich mit purpurroter Farbe. Bei 140° zeigt es Neigung, zu sublimieren (Journ. Chem. Soc. London 119. 1053–58. Juli [24/5.] Sheffield, Univ.)
SONN.

Alphonse Mailhe, Über die Nitro- und Aminoderivate des Methyläthylbenzols. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 713–17. 20/8. [8/6.] — C. 1921. III. 823.) Rr.

Harry Hepworth und Henry William Clapham, Die Einwirkung von Grignardreagens auf gewisse organische Schwefelverbindungen. (Vgl. HEPWORTH, Journ. Chem. Soc. London 119. 251; C. 1921. III. 99.) Bei der Einw. von Mg-Alkyl- und Mg-Arylhalogeniden auf Benzolsulfonylchlorid und auf Chlorsulfonsäureäthylester bilden sich als Hauptprodd. Sulfoxyde, während Sulfide u. in einigen Fällen Sulfone in geringerer Menge entstehen. — CH_3MgJ reagiert mit C_6H_5SH nach der Gleichung: $C_6H_5SH + CH_3MgJ = CH_4 + Mg(SC_6H_5)J$. — Aus Mg-Äthylbromid und Benzoylchlorid, Chlorameisensäureester und Acetylchlorid erhielten Vf. Thiobenzoessäureäthylester, Kp. $241-243^\circ$ (korr.), Thiokohensäureester, $C_6H_5S.COOC_2H_5$, Kp. $153-155^\circ$ (korr.), und Thioessigsäureäthylester, Kp. $116-117^\circ$. Diese Thioester reagieren mit Mg-Alkyl- und -Acyhalogeniden unter B. von tertiären Alkoholen:



CH_3MgJ und C_2H_5MgBr wirkten auf Diisoamylsulfoxyd, Phenylbenzylsulfoxyd und Diphenylsulfoxyd in Toluollsg. nur wenig ein; es bildete sich etwas Sulfid; Sulfoniumbasen entstanden nicht. Trimethylentrisulfoxyd und Trimethylentrisulfon wurden von Mg-Alkylhalogeniden nicht angegriffen. — Phenylsulfoessigsäureester, $C_6H_5SO_2CH_2COOC_2H_5$, in Anisol reagiert leicht mit CH_3MgJ unter Entw. von CH_4 . — Diisoamylsulfon und Diphenylsulfon sind gegenüber Grignardreagens sehr beständig. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1188–98. Juli [13/5.] Stevenston, N. B., Ardeer Factory.)
SONN.

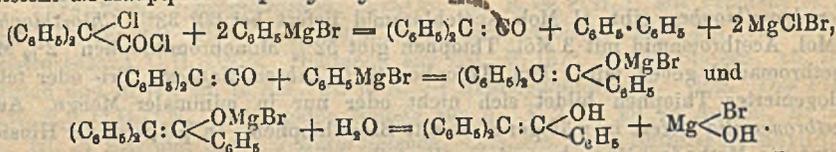
A. V. Blom, Die Herstellung von Nitrophenetol aus Nitrochlorbenzol. Bei der Einw. von alkoh. KOH auf p-Nitrochlorbenzol können neben p-Nitrophenetol Nitrophenol u. p,p'-Dichlorazoxybenzol entstehen. Der Reaktionsverlauf wurde durch Best. des abgespaltenen Halogens u. Kontrolle der Alkalinität mit Hilfe von Phenolphthalein, Kongorot und Brillantgelb als Indicatoren messend verfolgt. Nach Beendigung der Rk. wurden außerdem die einzelnen Reaktionsprodd. nach Möglichkeit getrennt. Zur Verwendung gelangten äquivalente, 0,25- u. 0,5-molare Lsgg. in wss. A. Die bei 60° noch sehr langsam verlaufende Rk. ist bei 70° schon nach 20–40 Stdn. weit vorgeschritten. Oberhalb 70° tritt neben Nitrophenetol und Nitrophenol Dichlorazoxybenzol (bis zu 20%) auf, u. zwar um so mehr, je konzentrierter die Lsg. ist. Bei 70° ist die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer, je weniger Gesamtlösungsmittel man anwendet, und je weniger W. der A. enthält. Das relative Verhältnis zwischen Äther u. Phenol wird durch eine solche Veränderung des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflußt. Setzt man statt W. Bzl. zu, so wächst die Menge des Dichlorazoxybenzols außerordentlich. Aceton als Verdünnungsmittel bewirkt Verharzung. Beeinflussung der Rk. durch Katalysatoren gelang nicht. Ersatz von KOH durch NaOH ändert nichts an den Resultaten. Bei Alkaliüberschuß wachsen die Mengen von Nitrophenol u. Dichlorazoxybenzol. In Ggw. von Soda verläuft die Rk. äußerst träge. Das gleiche Bild ergibt die Überführung von

o-Nitrochlorbenzol in *o*-Nitrophenetol; die Reaktionsgeschwindigkeit ist wesentlich kleiner. Die kinetische Unters. der Rk. zwischen *p*-Nitrochlorbenzol und Kaliumalkoholat ergibt, daß die Rk. unterhalb 70° bimolekular verläuft, bei Siedetemp. findet eine Rk. dritter Ordnung statt. Um gute Ausbeuten zu erzielen, muß man die Bildungsgeschwindigkeit steigern, was durch Konzentrationsänderungen möglich ist. Aus den Mittelwerten der Reaktionskonstanten läßt sich für jede Umsetzungs-dauer die umgewandelte Menge Nitrochlorbenzol vorausberechnen. (Helv. chim. Acta 4. 297—318. 2/5. [11/3.] Södertälje.) RICHTER.

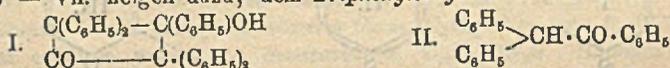
Georges Dupont, *Die krystallisierten Bestandteile des Fichtenharzes. I. Die Pimarsäuren.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 718—27. 20/8. [20/5.] — C. 1921. III. 347.) RICHTER.

Georges Dupont, *Die krystallisierten Bestandteile des Fichtenharzes. II. Isomerisation der Lävopimarsäure: α - und β -Pimarabietinsäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 727—36. 20/8. [20/5.] — C. 1921. III. 830.) RICHTER.

Alex. Mc Kenzie und John Scott Walker Boyle, *Einwirkung von Magnesiumphenylhaloiden auf Diphenylchloracetylchlorid. Konstitution von Triphenylvinylalkohol.* Gibt man Diphenylchloracetylchlorid zu überschüssigem Grignardreagens, so entsteht als Hauptprod. Triphenylvinylalkohol, wahrscheinlich nach den Gleichungen:

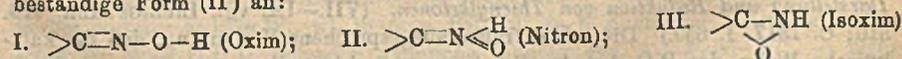


Fügt man das Grignardreagens allmählich zu einer eiskalten äth. Lsg. des Säurechlorids, so erhält man ein plastisches, braunes Prod., das allmählich hart wird und zweifellos aus *polymerisiertem Diphenylketen* besteht. Aus dem Harz läßt sich mit PAe. in kleiner Menge Triphenylvinylalkohol extrahieren. Als Nebenprod. scheidet sich nach dem Zers. mit Eis + H₂SO₄ ein in Ä. wl. Prod. ab, das vielleicht durch Anlagerung von Triphenylvinylalkohol von Diphenylketen entstanden ist. (Formel I) — Vf. neigen dazu, dem Triphenylvinylalkohol die Formel II. eines



Triphenyläthanons zu geben, und zwar hauptsächlich, weil die Verb. in Alkali unl. ist und mit C₆H₅MgBr $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyläthylalkohol, Nadeln, F. 232,5—233° liefert. — Verb. C₃₄H₃₈O₂ (I.). Aus Bzl. scheiden sich langsam winzige Prismen ab, F. 256,5—257,5°, wl. in A., Ä. u. PAe. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1131 bis 1140. Juli. [1/6.] Dundee, Univ. und St. Andrews, Univ.) SONN.

Frederick William Atack, *Die Strukturisomerie der Oxime.* Teil I. *Kritik der Hantzsch-Wernerschen Hypothese und eine neue Theorie über die Konstitution isomerer Oxime.* Die HANTZSCH-WERNERSche Hypothese kann nach Vf. charakteristische Rkk. der sogenannten syn- u. anti-Oxime, ihre Umwandlung ineinander usw., sowie die BECKMANNsche Umlagerung bei Benzildioximen nicht erklären. Vf. stellt eine neue Strukturtheorie für die Isomerie bei Oximen auf; neben den beiden gewöhnlich beständigen Isomeren (I. und III.) nimmt Vf. eine im allgemeinen unbeständige Form (II) an:



Die Chlorhydrat der Oxime sind nach Vf. Ozoniumverb. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1175—84. Juli. [26/2.] Manchester, Univ. u. British Alizarine Co., Ltd.) SONN.

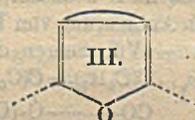
Frederick William Atack und Leonard Whinyates, *Die Strukturisomerie der Oxime. Teil II. Ein viertes Benzildioxim.* (Teil I. vgl. ATACK, Journ. Chem. III. 3. 85)

Soc. London 119. 1175; vorst. Ref.) Das aufgefundenene vierte *Benzildioxim* (δ) unterscheidet sich durch Farbe und Verh. des Ni-Salzes, sowie durch andere Rkk. von den 3 bekannten.

Experimentelles. δ -*Benzildioxim*. Zu einer Lsg. von 0,5 g α -Benzildioxim in 20 ccm k. 5%ig. NaOH-Lsg. gibt man nach 2-stdg. Stehen das gleiche Volumen W. und hierauf NH_4Cl . — Zu der Lsg. von 2 g α -Benzildioxim in NaOH (8 g NaOH + etwas k. W.) fügt man allmählich 4 g $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$, verd. nach 24 Stdn. mit dem gleichen Volumen W. und setzt NH_4Cl hinzu. — Das auf Ton getrocknete weiße Pulver schm. scharf bei 217° zu einer klaren, braunen Fl., F. der bei 98° getrockneten Substanz 220°. — Beim Stehen bei Ggw. von A. und wenig NH_4OH oder Essigsäure geht es zum Teil in das α -Benzildioxim über. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1184—88. Juli. [3/3.] Manchester, Univ. u. British Alizarine Co., Ltd.) So.

Wilhelm Steinkopf und Annemarie Otto, *Studien in der Thiophenreihe. XII. Über die Chlorierung und Bromierung von Thiophen mit Acetchlor-, bzw. -bromamid*. (XI. vgl. STEINKOPF, LIEBIGS Ann. 424. 23; C. 1921. III. 1236.) Vff. haben versucht, *Thiophen* nach der Methode von WOHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 51; C. 1919. I. 275) zu halogenieren. Bei tiefer Temp. reagiert *Acetchloramid* mit Thiophen in Acetonlsg. nicht, während *Acetbromamid* in mäßiger Ausbeute *Monobromthiophen* gibt. 1 Mol. *Acetchloramid* liefert bei 60° 33% *Chlorthiophen*, 1 Mol. *Acetbromamid* mit 3 Mol. Thiophen gibt 52% *Monobromthiophen*. 2½ Mol. *Acetbromamid* geben mit 1 Mol. Thiophen 65% *Dibromthiophen*. Tri- oder tetrahalogeniertes Thiophen bildet sich nicht oder nur in minimaler Menge. Auch *Acetbromamid* liefert in mäßiger Ausbeute *Bromthiophen*. In präparativer Hinsicht bietet die Methode keinen besonderen Vorteil.

In theoretischer Hinsicht ist das Thiophen nicht entsprechend der Formel I. als ungesättigtes cyclisches Sulfid, sondern als ein ebenso gesättigter Körper wie das Bzl. aufzufassen und dementsprechend nach Formel II. zu schreiben, während das *Furan* entsprechend der Formel III. einen mehr ungesättigten Charakter hat,

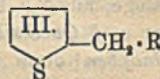
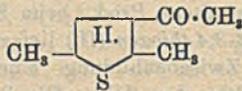
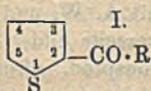


weil das sehr wenig ungesättigte ätherartige O keine oder nur sehr schwache Partialvalenzen aussendet. Daß im Thiophen die beiden α -ständigen H-Atome reaktionsfähiger sind als die β -ständigen, rührt daher, daß die inaktive Doppelbindung zwischen C und S weniger fest ist, als die zwischen C und C. Diese geringere Festigkeit ist vielleicht auch der Grund, daß das Thiophen trotz seines im allgemeinen gesättigten Charakters mit *Acetchlor-, bzw. -bromamid* wie ein ungesättigter Körper reagiert.

Versuche. *2-Chlorthiophen*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClS}$. Kp. 123—132°. — *2,5-Dichlorthiophen*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S}$. Kp. 164—174°. — *2-Bromthiophen*. Kp.₁₄ 49—52°. — *2,5-Dibromthiophen*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{S}$. Kp.₁₆ 91°. (LIEBIGS Ann. 424. 61—71. 21/6. 1921. [31/7. 1920.] Dresden, Techn. Hochschule.) POSNER.

Wilhelm Steinkopf und Ilse Schubart, *Studien in der Thiophenreihe. X. Über Darstellung und Reduktion von Thiénylketonen*. (VII.—IX. vgl. LIEBIGS Ann. 413. 310; C. 1917. I. 655.) Die schon früher ausgesprochene Vermutung, daß die katalytische Wrkg. des P_2O_5 bei der Darst. von Alkylthiénylketonen aus einem Säureanhydrid oder -chlorid und Thiophen auf der B. eines gemischten Anhydrids der betreffenden organischen Säure mit Metaphosphorsäure beruht, findet darin eine Bestätigung, daß man durch Lösen von 1 Mol. P_2O_5 in 1 Mol. Benzoesäureanhydrid eine feste glasige M. erhält, die offenbar das *Benzoesäuremetaphosphorsäureanhydrid*

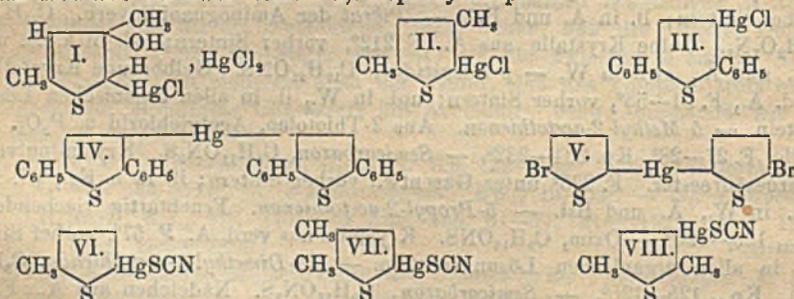
darstellt. Es zeigte sich, daß nach dieser Methode auch *Arylthienylketone* erhalten werden können. Einige Ketone wurden mit den betreffenden Säurechloriden und P_2O_5 dargestellt und durch Derivv. gekennzeichnet. Daß auch Thiophenhomologe mit einer freien α -Stellung mit Säurechloriden und P_2O_5 reagieren, wurde an einigen Beispielen bewiesen; die Acylgruppe geht dabei in die freie α -Stellung. Aber auch Homologe mit besetzten α -Stellungen reagieren, wenn auch sehr viel langsamer in analoger Weise; aus *2,5-Thioäzen* wurde mit Acetylchlorid *2,5-Dimethyl-3-acetothienon* (II.) erhalten. Bzl. und Toluol reagieren unter gleichen Bedingungen nicht mit Säurechloriden. Man kann diese Methode zum *Nachweis von Thiophenen* in Bzl. und dessen niedrig sd. Homologen benutzen. Vergeblich versucht wurde die Darst. von Äthylthiophen aus Thiophen und Metaphosphorsäureäthylester. Die verschiedenen Thienylketone (I.) ließen sich nach der Methode von CLEMMENSEN mit Hilfe von amalgamiertem Zn zu den entsprechenden Methylenverb. (III.) reduzieren.



Versuche. *2-Propiothienon*, C_7H_8OS . (I. $R = C_2H_5$.) Mit Propionylchlorid und P_2O_5 bei $100-210^\circ$ (10–12 Stdn.). Schwach gelbliches Öl, Kp_{11} $100-101^\circ$. — *Semicarbazon*, $C_9H_{11}ON_2S$. Blättchen aus Bzl., F. 167° , vorher Sintern, zll. in k. Aceton und h. W., sl. in Bzl., wl. in Ä. — *Aminoguanidinverb.* Ölig. Das *Pikrat* $C_8H_{12}N_4S, C_6H_5O_7N_2$ bildet gelbe Nadeln aus A., F. 215° , sl. in Aceton, ll. in h. A., wl. in Bzl. und Ä. — *2-Butyrothienon*, $C_8H_{10}OS$. Mit Buttersäureanhydrid u. P_2O_5 . Schwach ätherartig riechende Fl., Kp_{16} $118-121^\circ$. — *Oxim*, $C_8H_{11}ONS$. Nadeln aus verd. A., F. 57° , vorher Sintern, wl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*, $C_9H_{13}ON_2S$. Nadeln aus Bzl., F. 176 bis $176,5^\circ$, vorher Sintern, zll. in h. A. und Bzl., wl. in Ä., swl. in W. — *2-Isovalerolthienon*, $C_9H_{14}OS$ [I. $R = CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]. Mit Isovalerylchlorid. Esterartig riechende Fl., Kp_{23} $130,5-135^\circ$. — *Oxim*, $C_9H_{15}ONS$. Krystalle aus Bzl., F. 88° , vorher Sintern; wl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Bzl. und Chloral in der Kälte ein *isomeres Oxim*, $C_9H_{15}ONS$, vom F. 102° , das aber nur einmal erhalten wurde. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}ON_2S$. Nadelchen aus A., F. $168-169^\circ$, vorher Sintern; ll. in Chlf., h. A. und Bzl., swl. in Ä., unl. in W. — *Aminoguanidinverb.*, $C_{10}H_{16}N_4S$. Schwach gelbliche Krystalle aus Bzn., F. $98-99^\circ$, vorher Sintern; ll. in A. und Bzl. — *Pikrat* der Aminoguanidinverb., $C_{10}H_{16}N_4S, C_6H_5O_7N_2$. Gelbe Krystalle aus A., F. 212° , vorher Sintern; wl. in k. A. und h. Bzl. und Ä., swl. in W. — *p-Phenetidid*, $C_{17}H_{21}ONS$. Gelbbraune Krystalle aus verd. A., F. $51-53^\circ$, vorher Sintern; unl. in W., ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *5-Methyl-2-acetothienon*. Aus 2-Thiotolen, Acetylchlorid u. P_2O_5 . Krystalle, F. $27-28^\circ$, Kp . $231-232^\circ$. — *Semicarbazon*, $C_8H_{11}ON_2S$. Krystallpulver aus Benzoesäureester. F. 225° unter Gasentw., vorher Sintern; ll. in h. Eg., wl. in A., swl. in W., Ä. und Bzl. — *5-Propyl-2-acetothienon*. Fruchtartig riechendes Öl, Kp_{11} $125-126^\circ$. — *Oxim*, $C_9H_{12}ONS$. Krystalle aus verd. A., F. 57° , vorher Sintern; sl. in allen organischen Lösungsmitteln. — *2,5-Dimethyl-3-acetothienon*, $C_8H_{10}OS$ (II.). Kp_{23} $125-126^\circ$. — *Semicarbazon*, $C_9H_{13}ON_2S$. Nadelchen aus A., F. 213° , vorher Sintern; swl. in W., wl. in A. u. Bzl., zll. in h. Aceton. — *Phenyl-2-thienylketon* (I. $R = C_6H_5$). Schwach grünliche Nadeln aus A., F. $56-57^\circ$. — *Metaphosphorsäureäthylester*, $O_2POC_2H_5$. Aus P_2O_5 und Ä. in Chlf. Schwach gelbliche, sirupöse M. — *2-Äthylthiophen* (III. $R = CH_3$). Aus 2-Acetothienon durch Red. Kp . $132-138^\circ$. — *2-Propylthiophen*, $C_7H_{10}S$. Kp . $156-160^\circ$. — *2-Isoamylthiophen*, $C_9H_{14}S$ [III., $R = CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]. Unangenehm riechendes Öl. Kp_{12} $74-75^\circ$. —

2-Methyl-5-äthylthiophen, $C_7H_{10}S$. Kp.₂₂ 53–55°. — Phenyl-2-thienylmethan, $C_{11}H_{10}S$. Öl, Kp.₁₀ 129–135°. — *o*-Tolyl-2-thienylmethan, $C_{14}H_{12}S$. Fl., Kp.₁₂ 142°. (LIEBIGS Ann. 424. 1–23. 21/6. 1921. [31/7. 1920.] Dreaden, Techn. Hochschule.) POSNER.

Wilhelm Steinkopf, *Studien in der Thiophenreihe. XI Über Thiophen-Quecksilberverbindungen.* (X. vgl. STEINKOPF und SCHUBERT, LIEBIGS Ann. 424. 1; vorst. Ref.) Von den früher (vgl. LIEBIGS Ann. 413. 310; C. 1917. I. 652) vermuteten Gesetzmäßigkeiten läßt sich nach den neueren Unterss. nur aufrecht erhalten, daß Derivv. mit zwei freien α -Stellungen Gemische von in A. 1. Mono- und in A. unl. Di-HgCl-Verbb. liefern, während Thiophene mit auch nur teilweise besetzten α -Stellungen nur die in A. 1. Mono-HgCl-Verbb. geben. Allerdings ist auch hier eine gewisse Vorsicht am Platze, da z. B. 3,4-Diphenylthiophen in der Kälte kaum mit $HgCl_2$ reagiert. Bzgl. der anderen Gesetzmäßigkeiten hat sich dagegen folgendes ergeben: Von allen untersuchten Thiophenhomologen hat außer dem 2,5-Thioxen auch das 2,4-Thioxen primär ein Additionsprod. (I.) gegeben, das wie das analoge, aus 2,5-Thioxen erhaltene Prod., beim Kochen mit A. W. und $HgCl_2$ abspaltet u. 5-Quecksilberchlorid-2,4-thioxen (II.) liefert. Andererseits bildet 2,5-Diphenylthiophen ohne faßbare Zwischenbildung eines Additionsprod. direkt das 3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophen (III.). Die B. der Additionsprod. ist also nicht für 2,5-dialkylierte Thiophene charakteristisch, sondern tritt wahrscheinlich in allen Fällen ein. Die B. von Quecksilberdithienylderivv. durch Einw. von 2 Mol. NaJ auf 1 Mol. Quecksilberchloridthiophen im Sinne der Gleichung: $2C_4H_6SHgCl + 4NaJ = C_4H_6S \cdot Hg \cdot C_4H_6S + HgJ_2 + 2NaCl$ ist nicht, wie es früher den Anschein hatte, auf α -HgCl-Derivv. beschränkt. So bildet z. B. das 3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophen (III.) das 2,5,2',5'-Tetraphenyl-3,3'-quecksilberdithienyl (IV.), während die Rk. beim 5-Quecksilberchlorid-2-äthylthiophen ausbleibt. Alle übrigen untersuchten α -HgCl-Thiophene lieferten die entsprechenden Quecksilberdithienyle. Mit Rhodannatrium in Aceton geben die HgCl-Thiophene die entsprechenden Quecksilberrhodanidthiophene. Bei Anwendung von zwei Mol. NaSCN entstehen häufig die Quecksilberdithienyle. Beim Erhitzen von Zimtsäure oder Styrol mit S haben BAUMANN und FROMM neben 2,5-Diphenylthiophen vom F. 152–153° ein vermeintliches 2,4-Diphenylthiophen vom F. 119, bzw. 124° erhalten. Es hat sich nun ergeben, daß beide Stoffe identische Quecksilberchloriddiphenylthiophene und mit 2 Mol. NaSCN identische Tetraphenylquecksilberdithienyle und bei der Aufspaltung wieder identische Quecksilberrhodaniddiphenylthiophene liefern. Es muß sich also um zwei isomere 2,5-Diphenylthiophene handeln.



Versuche. Vf. beschreibt eine Hg-Best. in organischen Substanzen durch Verbrennung. — 2-Quecksilberrhodanidthiophen, $C_6H_4NS_2Hg = C_6H_4S \cdot Hg_2SCN$. Aus 2-HgCl-Thiophen mit NaSCN oder 2,2'-Quecksilberdithienyl mit $Hg(SCN)_2$. Blättchen aus Toluol, F. 179–180°. vorher Sintern; zll. in Aceton, h. A. und Bzl., swl. in Ä., unl. in W. — 5-Quecksilberrhodanid-2-chlorthiophen, $C_6H_4NCIS_2Hg = C_6H_4S \cdot Cl \cdot HgSCN$. Blättchen aus Bzl. oder A., F. 187°, vorher Sintern; ll. in Aceton und h.

A., swl. in Ä — *5-Quecksilberrhodanid-2-bromthiophen*, $C_6H_4NBrS_2Hg$. Drusen aus Essigester, F. 187—188°, vorher Sintern. — *5,5'-Dibrom-2,2'-quecksilberdithienyl*, $C_8H_4Br_2S_2Hg$ (V.), Krystalle aus Bzl., F. 181—182°. — *5,5'-Dijod-2,2'-quecksilberdithienyl*, $C_8H_4J_2S_2Hg$. Krystalle aus Xylol, F. 245°. — *5-Quecksilberrhodanid-2-jodthiophen*, $C_6H_4NJS_2Hg$. Krystalle aus Nitromethan, F. 173°; zll. in h. Aceton, wl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *5,5'-Dimethyl-2,2'-quecksilberdithienyl*, $C_{10}H_{10}S_2Hg$. Nadelchen aus A., F. 162—162,5°, vorher Sintern; zll. in h. Aceton und Bzl. — *5-Quecksilberrhodanid-2-thiotolen*, $C_8H_8NS_2Hg$ (VI.). Krystallinisches Pulver aus Essigester, F. 202—204° unter Gasentw., vorher Sintern; zll. in Aceton und h. A., wl. in Bzl. — *5-Quecksilberbromid-2-thiotolen*, C_8H_8BrSHg . Nadelchen aus Essigester, F. 179—180°, vorher Sintern; zll. in h. Aceton u. Bzl., wl. in A. — *5-Quecksilberjodid-2-thiotolen*, C_8H_8JSHg . Nadeln aus A., F. 111—112°, vorher Sintern; ll. in Bzl. und heißem A. — *Quecksilberchlorid-3-thiotolen*. Krystalle aus Bzn., F. 128 bis 129°, vorher Sintern; ll. in h. A. und Bzl. Stellung des $HgCl$ unbekannt. — *Quecksilberrhodanid-3-thiotolen*, $C_8H_8NS_2Hg$. Krystalle aus Bzl., F. 169° unter Gasentw., vorher Sintern; zll. in h. A., wl. in Bzl. — *5-Quecksilberchlorid-2-äthylthiophen*, C_8H_7ClSHg . Krystalle aus A., F. 147—148°; zll. in Ä. und h. A. oder Bzl. Liefert mit Acetylchlorid-5-Äthyl-2-acetothienon. — *5-Quecksilberjodid-2-äthylthiophen*, C_8H_7JSHg . Nadeln aus A., F. 96—97°, vorher Sintern, ziemlich unbeständig. — *5-Quecksilberrhodanid-2-äthylthiophen*, $C_7H_7NS_2Hg$. Blättchen aus Bzl., F. 167,5 bis 169°, vorher Sintern; ll. in Aceton, ll. in h. A. — *5-Quecksilberchlorid-2,3-thiozen*, C_6H_4ClSHg . Krystalle aus Bzl., F. 213—214°, vorher Sintern; zll. in h. Essigester, zwl. in A. — *5-Quecksilberrhodanid-2,3-thiozen*, $C_7H_7NS_2Hg$ (VII.). Nadelchen aus Essigester, bei 200—202° Dunkelfärbung, bei 240° noch nicht geschm., wl. in A. und Bzl. — *Sublimatadditionsprod. des Monoquecksilberchloridoxydihydro-2,4-thiozens*, $C_6H_8OSHgCl, HgCl_2$ (L). Krystalle aus Bzl., F. 167—168°, ll. in Aceton, zll. in Ä., wl. in k. A. — *5-Quecksilberchlorid-2,4-thiozen*, C_6H_4ClSHg (II.). Krystalle aus A., F. 138—139°, vorher Sintern; ll. in Aceton, wl. in k. Bzl. — *2,4,2',4'-Tetramethyl-5,5'-quecksilberdithienyl*, $C_{11}H_{14}S_2Hg$. Blättchen aus A., F. 160—161°, vorher Sintern. — *5-Quecksilberjodid-2,4-thiozen*, C_6H_7JSHg . Kryställchen aus A., F. 137—139°, vorher Sintern — *5-Quecksilberrhodanid-2,4-thiozen*, $C_7H_7NS_2Hg$. Krystalle aus A., sintert über 170°, F. 173—175°, zwl. in den üblichen Lösungsmitteln, zll. in Aceton. — *3-Quecksilberrhodanid-2,5-thiozen*, $C_7H_7NS_2Hg$ (VIII.). Kryställchen aus Bzl., F. 177—177,5°, vorher Sintern; ll. in h. A., swl. in Ä. — *2-Quecksilberrhodanid-3,4-thiozen*, $C_7H_7NS_2Hg$. Krystalle aus A., F. 178—179°, vorher Sintern, zll. in Essigester, wl. in k. Bzl. — *5-Quecksilberchlorid-2-propylthiophen*, C_7H_7ClSHg . Krystalle aus Bzl., F. 155°, vorher Sintern, zll. in Aceton, wl. in Ä., ll. in h. A. — *5-Quecksilberrhodanid-2-propylthiophen*, $C_8H_8NS_2Hg$. Blättchen aus Toluol, F. 169 bis 169,5°, vorher Sintern; zll. in Aceton und h. Bzl., zwl. in A. — *5,5'-Dipropyl-2,2'-quecksilberdithienyl*, $C_{14}H_{18}S_2Hg$. Krystalle aus A., F. 57—58°, vorher Sintern, zll. in h. A. u. CH_3OH . ll. in den übrigen Lösungsmitteln. — *5-Quecksilberchlorid-2-isoamylthiophen*, $C_9H_{13}ClSHg$. Nadeln aus Bzl., F. 171,5—172°, vorher Sintern; zll. in Aceton und h. A. und Ä. — *5-Quecksilberrhodanid-2-isoamylthiophen*, $C_{10}H_{13}NS_2Hg$. Kryställchen aus A., F. 194—195°, vorher Sintern; ll. in h. Aceton, zwl. in h. Bzl., unl. in A. — *5,5'-Diisoamyl-2,2'-quecksilberdithienyl*, $C_{18}H_{26}S_2Hg$. Kryställchen aus A., F. unscharf 55—57°. — *5-Quecksilberchlorid-2-benzylthiophen*, $C_{11}H_9ClSHg$. Krystalle aus Toluol, F. 189—191°, vorher Sintern; zll. in h. Aceton und Bzl., wl. in A. — *2,2'-Dibenzyl-5,5'-quecksilberdithienyl*, $C_{21}H_{18}S_2Hg$. Krystalle aus Xylol, F. 209—210°, vorher Sintern; wl. in Bzl., swl. in A. — *3-Quecksilberchlorid-2,5-diphenylthiophen*, $C_{18}H_{11}ClSHg$ (III.). Krystalle aus Xylol, F. 221—222°, zll. in Aceton und h. Bzl., wl. in A. — *2,5,2',5'-Tetraphenyl-3,3'-quecksilberdithienyl* (IV.). Prismatische Nadelchen aus Xylol, F. 260—261°, vorher Sintern. — *3-Queck-*

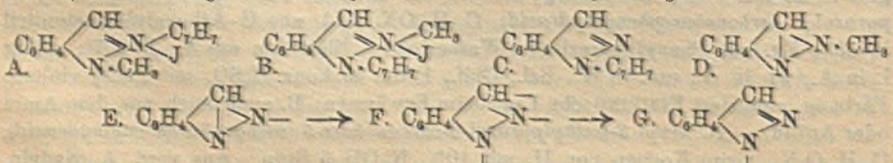
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2889; C. 99. II. 1111) liefert. Somit ist II. für das Phenylhydrazinprod. aus C-Äthoxalyldiacetonitril zutreffend, V. für das aus C-Äthoxalyl- β -aminocrotonsäureester in A. erhaltene, F. 147°; bei der Verseifung gibt letzteres, wie das entsprechende Nitril, die zugehörige Säure. — Bei der Verseifung des C-Äthoxalyldiacetonitrils mit Alkalien erfolgte nicht B. der zugehörigen Säure, sondern Spaltung in erheblicher M. zu NH_3 u. Oxalsäure. Dagegen gab konz. HCl eine Verb. der Zus. der zugehörigen Säure, aber ohne Säureeigenschaften. In der Annahme, daß sich die primär gebildete Säure durch HCl isomerisiert hatte, wurde das aus dem Ester hergestellte Amid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, mit W. zum NH_4 -Salz der Carbonsäure verseift. Die Säure daraus geht leicht, schon beim Erwärmen mit W., in das nicht saure Isomere VI. über, dessen B. durch die Rk. der Cyan- mit der Carboxylgruppe zu erklären ist. Mit verd. NH_3 wandelt sich VI. wieder in die Säure um, NaOH bewirkt B. von NH_3 u. Oxalsäure. Mit Anilin gibt VI. die Verb. VII. Somit ist das Verh. von Diacetonitril u. β -Aminocrotonsäureester zu Oxalesterchlorid, bezw. Oxalester analog. Hinsichtlich abweichenden Verh., sowie der anderen Kondensationsprodd. E. v. MEYERS wird auf später verwiesen.

N-Äthoxalyldiacetonitril, Darst. am besten mit Na-Äthylat, Absaugen des Na-Salzes u. Zers. in Ä mit H_2SO_4 , F. 93°. — *Diacetonitril-N oxalsäurephenylhydrazid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, beim Kochen mit Phenylhydrazin in A. 1 Stde. Gelblich gefärbte Nadeln aus A., F. 192° (Zers.), reduziert FEHLINGSche Lsg., in konz. H_2SO_4 mit FeCl_3 , violette Färbung; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *Oxalsäurecamidphenylhydrazid*. — *C-Äthoxalyldiacetonitril*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Oxalesterchlorid, Diacetonitril und Pyridin unter Eiskühlung. Farblose Nadeln aus A. + W., F. 114–115°, ll. in A., Eg., Chlf., Bzl., wl. in Ä., kaum l. in W., gibt keine Färbung mit FeCl_3 . — *Diacetonitril-C oxalsäureamid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, beim Stehen mit alkoh. NH_3 . Farblose Nadeln aus W., verkohlen bei 195° beginnend allmählich; wl. in W. u. organischen Mitteln; n. Alkali spaltet in NH_3 u. Oxalsäure. — *Anilid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, beim Stehen des C-Äthoxalyldiacetonitrils in A. mit Anilin. Aus Eg. gelbe Blättchen, F. 203 bis 207° (Verkohlung), wl. oder unl. in organischen Mitteln, gibt in konz. H_2SO_4 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ intensive Violettfärbung. — *Diacetonitril-C oxalsäurimidolacton*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (VI.), aus C-Äthoxalyldiacetonitril mit konz. HCl; aus verd. Eg. hexagonale Pyramiden, verkohlt allmählich von 230° an; swl. oder unl. in organischen Mitteln und W.; B. auch mittels n. NaOH, Barytwasser oder Sodalsg., aber unter teilweiser Spaltung in Oxalsäure und NH_3 ; unl. in Sodalsg., l. in n. NaOH unter B. von NH_3 u. Oxalsäure. Langsam l. in wss. NH_3 unter B. der isomeren Säure, deren grünes Cu-Salz nach Zugabe von Eg. fällbar ist. Entsteht auch aus dem Amid mit konz. HCl. — *N-Phenyldiacetonitril-C oxalsäurimidolacton*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (VII.), beim Kochen von VI. in verd. Eg. mit Anilin, goldgelbe Blättchen aus Eg., F. 236°; l. in A., Eg., unl. in Bzl., Chlf., W., Sodalsg. — *Diacetonitril-C oxalsäure*, NH_4 -Salz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, H_2O , aus dem Amid beim Kochen mit W. 5 Stdn., Eindampfen der Lsg. im Vakuum bis zur Krystallisation, aus A. + w. W. vierkantige Prismen, F. 180–220° (Verkohlung); *Ag-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$, farbloser Nd.; mit Cu-Acetat grünes Cu-Salz, liefert beim Zers. in W. mit H_2S Lsg. der Säure, beim Eindampfen im Vakuum gelblicher Rückstand; aus absol. A. kleine, gelbliche Krystalle, sehr hygroskopisch; gibt in A. mit FeCl_3 Rotfärbung, ist also ein Enol. — *1-Phenyl-3-methyl-4-cyanpyrazol-5-carbonsäurephenylhydrazid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_5$ (II), aus C-Äthoxalyldiacetonitril in 50% Eg. mit Phenylhydrazin im Wasserbade. Blättchen aus A., F. 207°; mäßig l. in A., wl. in Ä., unl. in W., Bzl., Chlf., PAe.; in konz. H_2SO_4 mit FeCl_3 violette Färbung, reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen; B. auch aus dem Amid oder Anilid. — *1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-carbonsäure-5-(carbonsäurephenylhydrazid)*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$, beim Kochen von II. mit 10% NaOH 5 Stdn. Aus verd. A. Nadeln,

F. 253^o, reduziert FEHLINGSche Lsg., ist identisch mit der beim Verseifen des aus β -Aminocrotonsäureester u. Phenylhydrazin in A. erhaltenen Esters V. entstehenden Säure. — 1-Phenyl-3-methyl-4-cyanpyrazol-5-carbonsäure, $C_{11}H_9O_2N_3$ (III), aus II. mit $KMnO_4$ in Aceton; nach dem Eindampfen Rückstand mit w. W. ausgelaugt, Lsg. mit verd. H_2SO_4 versetzt. Aus A. vierkantige Prismen, F. 211—212^o (Zers.), II. in A., Ä., Aceton, swl. in W., unl. in Bzl., Chlf., PAe., wird beim Kochen mit 10% NaOH in 4 Stdn. zu IV. verseift. — 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-carbonsäurenitril, $C_{11}H_9N_3$, beim Erhitzen von III. bis zum F. Aus CH_3OH vierseitige Prismen, F. 93—94^o, mäßig l. in A., Ä., Bzl. — Diphenylhydrazon des β -Ketobutyronitril- α -oxalsäureamids, $C_{18}H_{15}ON_6 = CH_3C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CH(CN)C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CONH_2$, aus Diacetonitril-C-oxalsäureamid beim Kochen mit Phenylhydrazin in A., Nadeln aus A., F. 232^o, II. in A., Aceton, wl. in Chlf., nicht in Bzl., Ä., sowie W., reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. — 1-Phenyl-3-methyl-4-cyanpyrazol-5-(carbonsäureanilid), $C_{18}H_{15}ON_4$, aus Diacetonitril-C-oxalsäureanilid beim Kochen in A. mit Phenylhydrazin. Nadeln aus A., F. 167—168^o, l. in A., Bzl., Chlf., unl. in Ä. u. W., in konz. H_2SO_4 mit Anilin violette Färbung. Austausch des Anilinrestes gegen Phenylhydrazin gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2157—68. 17/9. [7/7.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

K. v. Auwers und W. Schaloh, Über N-Alkylderivate und N-Carbonsäureester des Indazols. (Vgl. v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1330; C. 1919. III. 712; v. AUWERS und DUESBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1179; C. 1920. III. 345; v. AUWERS und SCHWEGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1211; C. 1920. III. 350.) Nachdem gefunden war, daß bei den N-Acylverb. des Indazols viele 2-Deriv. in räumlich verschiedenen Nebenformen existieren, solche dagegen bei den Methyl- und Äthylverb. nicht isolierbar waren, erfolgte die Unters. der N-Benzylderiv. in der Annahme, daß infolge der größeren Schwere des Benzyls solche Isomerieerscheinungen vielleicht zutage treten würden. Bei der Einw. von Benzyljodid auf Indazolsilber wurde ein Benzylindazol erhalten, das von dem von E. FISCHER und BLOCHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2315; C. 1902. II. 452) bei Red. des 2-Benzyl-3-chlorindazols erhaltenen 2-Deriv. verschieden war. Das neue wurde auch beim Erhitzen von Indazol mit Benzylchlorid im offenen Gefäß auf 140—180^o neben etwas von dem FISCHERSchen erhalten. Dagegen resultierte letzteres beim Erhitzen auf nur 100^o. Merkwürdigerweise wurde bei späteren Verss. beim Erhitzen auf 140—180^o auch nur das FISCHERSche Benzylindazol erhalten. Umlagerung des einen in das andere Isomere kommt dabei nicht in Frage, da sich eine solche nicht bewerkstelligen ließ. Das Pikrat der FISCHERSchen Base war im Gegensatz zu dem der isomeren wl. in Ä. und siedete höher als das neue, ein Verb., das allgemein die 2-Alkylandazole von den 1-Deriv. unterscheidet. Demnach sind die beiden Benzylindazole strukturisomer, das neue ist das 1-Deriv. Dies wurde noch durch Darst. aus den entsprechenden Benzylindazolcarbonsäuren bewiesen. Die 1- und 2-Deriv. der Alkylandazolcarbonsäuren sind dadurch charakteristisch unterschieden, daß sich die in 1-Stellung alkylierten im Gegensatz zu den 2-Deriv. leicht verestern lassen. (v. AUWERS und DERESER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1340; C. 1919. III. 713.) Beim Kochen von Indazol mit Benzylchlorid und alkoh. OH entstanden beide Isomere nebeneinander zu etwa gleichen Teilen, im Einklang mit den Ergebnissen früherer Alkylierungsverss. Ihnen ent-



spricht auch die B. von Indazoliumverb. aus den Benzylindazolen und deren Verh. bei höherer Temp. Beide addieren 1 Mol. CH_3J unter B. der isomeren Jodide A und B. Man erhält A jedoch nur bei Vermeidung von überschüssigem Jodmethyl, da sonst unter Verdrängung des Benzyls 1,2-Dimethylindazoliumjodid (v. AUWERS, DUESBERG, l. c.) gebildet wird. A spaltet bei hoher Temp. glatt Jodbenzyl ab, dagegen zers. sich B nach 2 Richtungen in C und D abweichend von der Regel; das Benzyl haftet danach verhältnismäßig locker an N.

Die Ergebnisse bei der Benzylrierung des Indazols veranlaßten die Nachprüfung und Ausdehnung früherer Verss. an Alkylindazolen. Verwendet wurden die Haloide des Methyls, Äthyls, Propyls, Isopropyls, Isoamyls und Allyls; untersucht wurde ihre Einw. auf Indazol in sd. alkoh. Lauge, auf Indazol im Rohr bei 100° , auf Indazolsilber, meist in absol. Ä. aufgeschlämmt im offenen Gefäß oder in der Druckflasche bei verschiedenen Temp., letztere Verss. mit den Jodiden, sonst mit gleichem Erfolg mit den Bromiden. Nach den Verss. bestätigt sich die früher erkannte Gesetzmäßigkeit, daß 1. die 2-Derivv. höher siedeln als die 1-Isomeren, und 2. daß die 2-Pikrate höhere FF. haben als die 1-Derivv. Der Unterschied im Kp. der Isomeren ist ziemlich konstant, er beträgt im Mittel unter den angegebenen Drucken 25° , dagegen schwanken die Abstände der FF. bei den Pikraten erheblich. In Ggw. von Alkali entstanden fast immer die beiden Isomeren zu etwa gleichen Teilen nebeneinander, nur bei der Einw. von Allylbromid überwog die Menge des 1-Deriv. (17 : 7), und Isopropylbromid gab nur das 1-Isomere. Beim Erhitzen von Indazol mit Halogenalkylen im Rohr auf 100° wurden in guter Ausbeute ausschließlich die Salze der 2-Derivv. erhalten, nur beim Isopropylbromid trat hier keine Rk. ein. Bei den Verss. mit Indazolsilber wirkten bei gewöhnlicher Temp. nur Jodmethyl, Jodallyl und Jodbenzyl genügend rasch auf das Salz ein, bei anderen Jodiden mußte das mit Ä. verd. Gemisch mehr oder weniger stark erwärmt werden. Jodmethyl gab bei Zimmertemp. nur 2-Methylindazol, die beiden anderen Jodide nur die 1-Deriv. Verss. mit Jodäthyl zeigten, daß mit steigender Temp. die Neigung zur B. des 1-Isomeren zunimmt. Bei ca. 30° entstanden 1- und 2 Deriv. im Verhältnis von ca. 1 : 1, bei ca. 40° von ca. 10 : 1, bei 50° wurde nur noch das 1-Deriv. erhalten. Auch Jodmethyl gab bei 50° nicht nur das 2-Deriv., sondern zu ca. $\frac{1}{3}$ das 1-Isomere. Beim Propyljodid, wo Erhitzen auf 100° nötig war, erfolgte B. von 1- und 2 Deriv. im Verhältnis von ca. 2 : 1. Isoamyljodid gab bei 100° bei mangelhafter Rk. 1-Isoamylindazol. Beim Isopropyljodid war das Ergebnis nicht klar. Eine freie gut krystallisierende Indazoliumbase, das 1,2-Dimethylindazoliumhydroxyd aus dem entsprechenden Jodid mit feuchtem Ag_2O , wurde nicht ganz rein erhalten; sie ist eine in W. ll. Base, zieht begierig aus der Luft CO_2 an und geht beim Erhitzen in 1 Methylindazol über. — Nach Feststellung von Stereoisomerie bei den Acetyl-, Propionyl- und Benzoylderivv. des Indazols wurden die Indazol-carbonsäureester daraufhin untersucht. Sie sind mit guter Ausbeute beim Kochen von Indazol mit Chlorameisensäureestern bis zur Beendigung der HCl -Entw. zu erhalten. Dargestellt wurden der Methyl-, Äthyl-, Isoamyl-, Benzyl- und Phenylester; die ersten beiden Ester wurden auch bei der Einw. von entsprechenden Chlorameisensäureestern auf Indazolsilber bei Zimmertemp. erhalten, Isomererscheinungen nicht beobachtet. Äthyl- und Isoamyllderivv. sind bei gewöhnlicher Temp. Öle, die 3 anderen Ester sind gut krystallisiert. Alle haben nur schwach basischen Charakter, denn sie sind zwar in konz. HCl l., werden aber mit W. schon bei mäßigem Verdünnen gefällt; sie verbinden sich nicht mit Pikrinsäure. Von wss. Laugen werden sie mit größter Leichtigkeit sogleich zum Indazol verseift, selbst unter 0° sind die primär entstehenden Salze der Indazol-2-carbonsäuren nur einen Augenblick beständig, dann zers. sie sich in Indazol und Alkalicarbonat. Bei höherer Temp. spalten die Ester CO_2 ab, meist unter B. der entsprechenden Alkyl-

indazole. Der Phenylester war auffallend beständig, bei dauerndem Sieden zers. er sich zwar langsam, indes war kein Phenylindazol, sondern nur Indazol, Phenol und CO_2 nachweisbar.

1-Benzylindazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2$, aus 1 Mol. Indazol, 2 Mol. Benzylchlorid u. $1\frac{1}{2}$ At.-Gew. Na in absol. A. beim Erhitzen auf dem Wasserbade ca. 4 Stdn., Zugabe von W., Ausäthern u. Trennung von etwa in gleicher Menge gebildetem 2-Benzylindazol mit Pikrinsäure; dessen Pikrat aus feuchtem Ä. ausfällt; das des 1-Deriv. in der Mutterlauge. Aus dem Pikrat beim Schütteln mit 2% NaOH, Aufnehmen in Ä., Schütteln mit verd. NH_3 u. Dest. im Vakuum. Aus Leichtbenzin glänzende Nadeln, F. 64,5°; ll. in Ä., CH_2OH u. A., wl. in Leichtbnz., unl. in W. — *Pikrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$, aus CH_2OH glänzende, gelbe Krystalle, F. 89,5—90,5°, wl. A., Ä., Bzl., unl. in W. — B. des 1-Deriv. auch beim Erhitzen von Indazol mit Benzylchlorid am Steigrohr auf 140°, zum Schluß auf 170° neben etwas 2-Deriv., in Ggw. von K_2CO_3 und Na-Acetat ebenso: B. ferner beim Schütteln von Benzyljodid mit Indazol ca. 5 Stdn. in absol. Ä. bei Zimmertemp.; mit Benzylchlorid k. keine Rk. — *2-Benzylindazol*, F. 71° (unkorr.), nach E. FISCHER u. BLOCHMANN F. 73° (korr.), Kp_{12} 215—216°, Pikrat F. 163° (unkorr.) [F., B. 168 (korr.)] entstand ausschließlich beim Erhitzen von Indazol und Benzyljodid 6 Stdn. im Rohr auf 100°. — *2-Benzylindazolcarbonsäure* (3), $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$, beim Kochen von Indazolcarbonsäure-(3)-methylester, Benzylchlorid und der erforderlichen Menge Na in A. ca. 5 Stdn. bis zur neutralen Rk., Verdampfen von A. und überschüssigem Benzyljodid, Zusatz von W. und Ausäthern, Verseifen des Ä.-Rückstandes mit alkoh. KOH, Ausfällen der Säuren mit HCl, Kochen derselben mit CH_2OH und H_2SO_4 4 Stdn., Verdampfen des überschüssigen CH_2OH , Übersättigen mit NH_3 und Ausäthern des gebildeten Esters. Aus der NH_3 -Lsg. fällt HCl die Säure; nach Verreiben mit Ä. aus CH_2OH glänzende Nadeln, F. 194°, k. mäßig l. in CH_2OH u. A., ll. in h. Eg., wl. in Ä. u. Bzl.; gibt bei der Dest. im Vakuum glatt 2-Benzylindazol. — *1-Benzylindazolcarbonsäure* (3), $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$, beim Verseifen des im Ä. befindlichen Esters mit alkoh. KOH. Aus verd. Eg. zu Drusen verwachsene Nadelchen, F. 164,5—165,5°, ähnlich l. wie das Isomere; im Vakuum ohne Zers. destillierbar. Bei gewöhnlichem Druck spaltet die Säure bei hoher Temp. CO_2 ab unter B. von 1-Benzylindazol. — *1-Benzyl-2-methylindazoliumjodid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$, beim Erhitzen von 1-Benzylindazol 5 Stdn. mit CH_3J im Rohr auf 100°. Aus W. Nadeln, aus A. derbe Prismen, F. 175°, wl. in k. W., ll. in CH_2OH u. A., unl. in Ä. — *1-Benzyl-2-methylindazoliumpikrat*, aus A. F. 139°, zers. sich bei der Dest. im Vakuum in 2-Methylindazol und 1-Benzylindazol. — *1-Methyl-2-benzylindazoliumjodid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$, aus äquimolekularen Mengen 2-Benzylindazol und CH_3J im Rohr 5 Stdn. Nadelchen, aus A., F. 148 bis 149°, l. ähnlich wie das Isomere. — *1-Methyl-2-benzylindazoliumpikrat*, aus A. gelbe, stark lichtbrechende Krystalle F. 195—196° unter Zers. — Dest. des Jodids gab Benzyljodid und 1-Methylindazol. — *1,2-Dimethylindazoliumhydroxyd* aus dem zugehörigen Jodid in wenig k. W. mit AgO , Eindampfen des Filtrats im Vakuum u. Eindunsten über H_2SO_4 . Weiße Krystalle von roter Substanz mit absol. A. getrennt. F. 125—130° und Zers. bei ca. 100° Orangefärbung; nicht ganz rein, weil an der Luft sofort Aufnahme von CO_2 erfolgt. Pikrat identisch mit dem aus 1,2-Dimethylindazoliumjodid. — Verss. bzgl. *Methyl-* und *Äthylindazole*, s. o. — *1-Propylindazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2$, farbloses Öl, Kp_{10} 118—119°, l. in konz. HCl, mit W. wieder fällbar. Ll. in A. u. CH_2OH , wl. in PAe. u. W. — *Pikrat*, aus A. gelbe Nadeln, F. 99 bis 100°, ll. in Ä. und Bzl., wl. in k. A. — *2-Propylindazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2$, farbloses Öl, Kp_{20} 157°, l. in konz. HCl und den üblichen organischen Mitteln, unl. in W. — *Pikrat*, gelbe Schuppen, F. 151—152°, wl. in Ä. u. Bzl., ll. in h. A. — *1-Isopropylindazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2$, farbloses Öl, Kp_{12} 117—118°, ll. in den üblichen organischen Mitteln, wl. in W. — *Pikrat*, gelbe Nadelchen, F. 120°. — *1-Isoamylindazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2$,

farbloses Öl, Kp₁₇ 154—155°, ll. in organischen Mitteln, wl. in W., l. in konz. HCl, mit W. wieder gefällt. — *Pikrat*, zersetzlich, daher nur mit PAe. verrieben, F. 63 bis 65°. — *2-Isoamylindazol*, farbloses Öl, Kp₁₇ 178—179°. Verh. wie das des Isomeren — *Pikrat*, aus A. verfilzte gelbe Nadelchen, F. 115—116°. — *1-Allylindazol*, C₁₀H₁₀N₂, farbloses Öl, Kp₁₂ 126°, l. in konz. HCl und den gebräuchlichen organ. Mitteln; riecht alkaloidartig. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 112—113,5°. — *2-Allylindazol*, C₁₀H₁₀N₂, Kp₁₂ 144—145°, dem Isomeren in allem ähnlich. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, aus A., F. 125—126°, wurde ausschließlich beim Erhitzen von Indazol mit Allylbromid im Rohr auf 100° erhalten. — *Indazol-2-carbonsäureäthylester*, C₁₀H₁₀O₂N₂, gereinigt durch rasche Dest. im Vakuum. Farbloses Öl, Kp₁₀ 156°, ll. in A. und CH₃OH, Ä., Bzl. wl. in W. und PAe. Mit W.-Dampf flüchtig. Mit HgCl₂ weiße Doppelverb., F. 115—123° uncharf. Beim Erhitzen des Esters zum Sieden, am besten bei 150 mm, entstand ein Gemisch von 1- und 2-Äthylindazol. Beim Erhitzen mit Chlorameisensäureester 5 Stdn. im Rohr blieb er unverändert, mit Jodmethyl im Rohr bei 100° gab er 1,2 Dimethylindazoliumjodid. — *Indazol-2-carbonsäuremethylester*, C₉H₈O₂N₂, aus W. spröde, glänzende Nadeln, F. 59—60°. Kp₁₅ 152—153°, ll. in A., CH₃OH, h. Bzl., mäßig l. in W., unl. in PAe. CO₂-Abspaltung bei 240° und 225 mm ergab 2-Methylindazol neben viel Harz. — *Indazol-2-carbonsäureisoamylester*, C₁₃H₁₆O₂N₂, schwerfl. Öl, Kp_{11,5} 187,5°, ähnlich den Homologen CO₂-Abspaltung erst bei längerem Sieden, unter B. von 1-Amylalkohol, Indazol und 2-Isoamylindazol. — *Indazol-2-carbonsäurebenzylester*, C₁₅H₁₄O₂N₂, nach Verreiben in verd. HCl aus A., Nadeln, F. 83—84°, ll. in k. Ä., h. A. u. CH₃OH, wl. in Bzl. und PAe.; spaltet leicht CO₂ ab unter B. eines Gemisches von 1- und 2-Benzylindazol (ca. 2/3 : 1/3). — *Indazol-2-carbonsäurephenylester*, C₁₄H₁₀O₂N₂, Kp₁₁ 215°, F. 91°, aus A. glänzende Nadeln, F. 91°, ll. in Ä., Bzl., CH₃OH und h. A., wl. in PAe. spaltet erst bei Atmosphärendruck CO₂ ab, nach 3 Stdn. Sieden noch unvollkommen unter B. von viel Harz, Phenol und Indazol. Der zur Darst. erforderliche *Chlorameisensäurephenylester* ließ sich nach HENTSCHEL (Journ. f. prakt. Ch. 36. 316) aus Perchlormethylformiat und Phenolnatrium in W. nicht erhalten, vielmehr entstanden nur Phenol und Kohlensäurediphenylester. Ebenso wenig gelang die Darst. nach BARRAL und MOREL durch Einw. von COCl₂ auf eine wss. Lsg. von Phenolnatrium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1878; C. 99. II. 288). Nach folgendem Verf. gelang die Darst.: Phenolnatrium wurde aus Na-Staub und der äquivalenten Menge Phenol in Toluol hergestellt und die Masse in kleinen Anteilen zu einer Lsg. von 2 Mol. Phosgen in Toluol unter schwachem Erwärmen u. Schütteln gegeben, zuletzt noch 1/2 Std. stärker erhitzt, dann die Hälfte des Toluols vorsichtig abdestilliert, der Rest im Vakuum. Kp₁₅ 82° des Phenylesters, Ausbeute ca 45% der Theorie. Kolbenrückstand *Kohlensäurediphenylester*. Der frische Phenylester war farblos, färbte sich aber, auch eingeschmolzen im Laufe einiger Tage rotviolett. — Die Verss. bestärken die schon früher gemachte Annahme der Dreiringstruktur des Indazols. Es wird angenommen, daß das verschiedene Verh. der Alkyle von ihrer Affinitätsbeanspruchung (vgl. MEERWEIN, LIEBIGS Ann. 419. 121; C. 1920. I. 154) abhängt. Vermutlich kommt es bei der Einw. der Halogenalkyle auf Indazolsilber zu der B. freier Indazylnradikale, wobei E in F, bzw. G übergehen könnte. Es wird sich dann ein Gleichgewichtsverhältnis zwischen den verschiedenen Formen bilden und für die Anlagerung der KW-stoffreste am ersten oder zweiten N-Atom wird vor allem die Verteilung der freien Valenz in den Radikalen E, F und G und die Affinitätsbeanspruchung der Alkyle maßgebend sein. Damit erklärt sich die Abhängigkeit des Verlaufs der Rkk. von der Temp. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1738—70. 17/9. [26/4.] Marburg, Chem. Inst.) BENARY.

Heinrich Wieland, *Über Additionsreaktionen mit nitrosen Gasen*. Die früher (LIEBIGS Ann. 328. 154; C. 1903. II. 896; vgl. auch WIELAND u. BLOCH, LIEBIGS

Ann. 340. 63; C. 1905. II 329) aufgestellte Regel hat der weiteren Entw. nicht standgehalten. Das aus *Cyclohexen* erhaltene Additionsprod. mit N_2O_3 hat sich nämlich einwandfrei als *Pseudonitrosit* erwiesen. Für das Deriv. des Propylens ist dies schon von DEMJANOW gezeigt worden. Es scheinen also bei der Anlagerung von N_2O_3 an ungesättigte Verb. ausnahmslos Pseudonitrosite gebildet zu werden. Eine Stütze dieser Auffassung ergibt sich aus der zweiten der folgenden Arbeiten. Es wurde nachgewiesen, daß das *Nitrosit des Terpinens* entgegen der Ansicht WALLACHS NO und NO_2 mittels des N gebunden enthält, also auch dem Typ der Pseudonitrosite angehört. Ferner wurde die Anlagerung von N_2O_3 an *Stilben* und an *Dihydronaphthalin* untersucht. Im Zusammenhang damit wurde auch die Anlagerungsweise des *Stickstoffdioxyds* studiert. Das entsprechende Deriv. des Stilbens gehört zur Gruppe der sogen. *Dinitrürs*. Durch Synthese der betreffenden Verb. aus Phenylbromnitromethan und Ag konnte jetzt zwischen den beiden möglichen Formeln $-C(NO_2)-C(ONO)-$ und $-C(NO_2)-C(NO_2)-$ im Sinne der letzteren, also zugunsten der beiderseitigen Nitroverbindung entschieden werden. In allen diesen Fällen war es schon an sich unwahrscheinlich, daß unter den Bedingungen der Darst. Ester der salpetrigen Säure existenzfähig sein sollten. Die weiteren Arbeiten beschäftigen sich mit der Anlagerung der höheren Stickstoffoxyde an KW-stoffe mit dreifacher Bindung und mit der Konst. der *Furoxane*.

I. Heinrich Wieland und Ewald Blümich, *Die Anlagerung von N_2O_3 und N_2O_4 an ungesättigte Verbindungen*. Das von J. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3536; C. 1901. II 1309) dargestellte *Stilbennitrosit* erwies sich als nicht einheitlich, sondern enthält α -Diphenyldinitroäthan, von dem es durch Aceton getrennt werden kann. Die Konst. konnte einwandfrei im Sinne der Formel I., also als *Stilbenpseudonitrosit* bewiesen werden, da die Verb. mit alkoh. KOH unter Abspaltung von untersalpetriger Säure α -Nitrostilben, $C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot C_6H_5$, liefert. Die Verb. spaltet das N_2O_3 leicht wieder ab. Dies erklärt das Eintreten der LIEBERMANNschen Rk. und die B. von *Diphenyldinitroäthan* beim Erhitzen mit Eg. Die Bindungsart der beiden NO_2 -Gruppen konnte nicht sichergestellt werden, da auch bei mildester Hydrierung halbseitig NH_2 abgespalten wird unter B. von *Tetra-phenylpiperazin*. Das *Cyclohexenpseudonitrosit* (II) gibt mit alkoh. KOH unter Verlust an untersalpetriger Säure das K-Salz des *aci-Nitrocyclohexanols* und beim Ansäuern *Nitrocyclohexan* (III). 1,2-Dinitrocyclohexan konnte nicht erhalten werden; es scheint sofort HNO_2 abzuspalten. Infolgedessen liefert Cyclohexen auch mit reinem NO_2 bei Ausschluß von W. Pseudonitrosit. — Δ^2 -*Dihydronaphthalin* wird von NO_2 fast nur zu Naphthalin oxydiert; daneben entsteht, wahrscheinlich über das β -Nitrosonaphthalin, β -Naphthyldiazoniumnitrat. *Dibenzalacetone* nimmt nur einseitig NO_2 auf unter B. des *Dinitrürs*, $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, das mit feuchtem, äth. NH_3 hauptsächlich in HNO_2 , Benzaldehyd u. *Benzalnitroacetone*, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, daneben in geringem Umfange in HNO_3 , Phenylnitroäthylen, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, und Zimtsäure zerfällt.

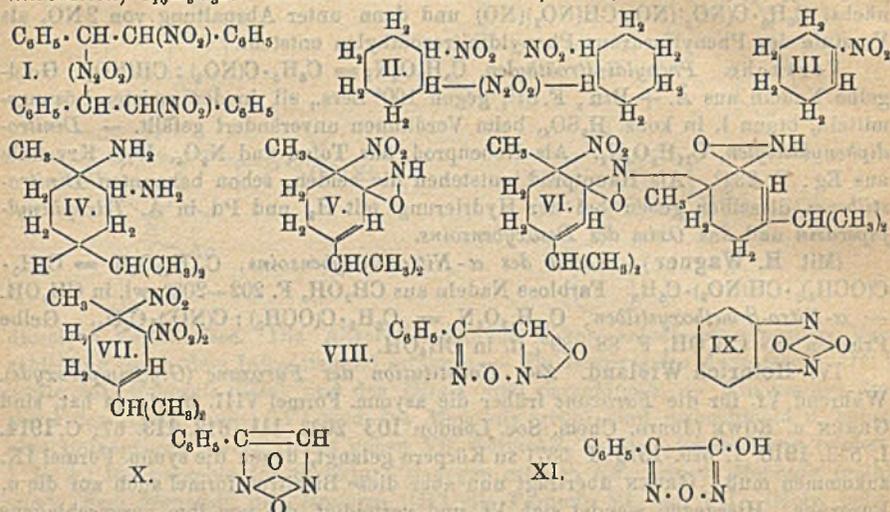
Versuche. *Stilbenpseudonitrosit*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (I). Aus Stilben in Ä. mit NO-reichen, nitrosen Gasen (aus As u. HNO_2 , D. 1,23) unter Eiskühlung. Nadeln aus Aceton, F. 132°. — α -Nitrostilben, $C_{14}H_{11}O_2N$. Gelbe Nadeln aus A., F. 75°.

(Mit F. Reindel.) *Phenylnitromethan*. Aus Benzylcyanid nach der Methode von WISLICENUS. — *Phenylbromnitromethan*, $C_6H_5O_2NBr$. Aus *aci*-Phenylnitromethannatrium und Bromwasser. Etwas stechend riechendes Öl. Kp_{16} 131°, Kp_{10} 122°. Als Nebenprod. entsteht α, β, γ -Triphenylisoxazol, $C_9H_{15}ON$. Nadeln aus Eg., F. 212°. — *Diphenyldinitroäthan*, $C_{14}H_{13}O_2N_2$. Aus Phenylbromnitromethan in Ä. mit molekularem Ag oder aus Stilben und NO_2 . Nadeln aus Eg., F. 225°.

Cyclohexenpseudonitrosit, $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (II). Krystalle aus Chlf. oder Aceton, F. 145°. — *Nitrocyclohexan*, $C_6H_9O_2N$ (III). Schwach gelbes Öl. Kp_{14} 100°. Die

h. Dämpfe wirken heftig reizend. Liefert bei der Red. mit Zn-Staub und 90°/ig. Essigsäure *Cyclohexanonoxim*. Krystalle aus Lg., F. 88–89°.

(Mit C. Reisenegger.) *Dibenzalacetondinitrür*, $C_{17}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Krystalle aus Bzl., F. 127°, bei 129° Zers. — *Benzalnitroacetone*, $C_{10}H_8O_3N$. Gelbe Prismen aus Bzl. + Bzn., F. 84°.



II. Heinrich Wieland und Fritz Reindel, *Über das Nitrosit des Terpinens*. Die Vff. konnten nachweisen, daß das *Terpinennitrosit* bei der katalytischen Hydrierung mit Pt und H_2 in Ä. neben einer einwertigen Base auch 1,2-Diaminohexahydrocymol (IV.) liefert, daß also beide N-Atome direkt am C haften. Da das Nitrosit unl. in Alkali ist, wird an Stelle einer $C=NOH$ -Gruppe der isomere Dreiring angenommen, so daß das *Terpinennitrosit* die Konst. V. haben dürfte. Die von WALLACH (LIEBIGS Ann. 350 172; C. 1917. I. 164) daraus mit alkoh. KOH erhaltene benzoylierbare Verb. $C_{20}H_{21}O_4N_2$ hat wahrscheinlich die Konst. VI. und die von AMENOMIJA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2020; C. 1905. II. 326) mit HNO_3 erhaltene Verb. $C_{10}H_{15}O_6N_2$ ist zweifellos 1,2,2-Trinitrotetrahydrocymol (VII.). Das Anilinderiv. dürfte durch Austausch der in 1-Stellung stehenden NO_2 -Gruppe entstanden sein. Vermutlich enthält auch das *Amylennitrosit* von J. SCHMIDT, dem als einzigen noch die Konst. eines wahren Nitrosits zugeschrieben wird, eine NO_2 -Gruppe, gehört also zu den Pseudonitrositen.

Versuche. *Terpinennitrosit*, $C_{10}H_{15}O_3N_2$ (V.). Krystalle aus A., F. 153–154°. — *Dibenzoyl-1,2-diaminohexahydrocymol*, $C_{24}H_{29}O_2N_2$ (analog IV.). Nadeln aus verd. A., F. 165°. — *Hydrochlorid des Monobenzoyl-1,2-diaminohexahydrocymols*, $C_{17}H_{23} \cdot ON_2 \cdot HCl$. Nadeln aus A., F. gegen 290° unter Braunfärbung.

III. Heinrich Wieland und Ewald Blümich, *Über die Anlagerung der höheren Stickstoffoxyde an die dreifache Kohlenstoffbindung. Phenylacetylen, Tolan und Phenylpropylsäureester* addieren NO_2 unter B. der zu erwartenden *Dinitroäthylene*. Beim Phenylpropylsäureester bildet sich primär ein farbloses Prod., das vermutlich eine durch Partialvalenz zusammengehaltene *Additionsverb.* ist. Die Konst. der *Dinitroäthylene* konnte nicht mit Sicherheit bewiesen werden, doch schließen die Eigenschaften der Verbb. die Ggw. einer Nitritgruppe vollkommen aus. Durch Alkali wird *Phenyldinitroäthylene* in Benzotrinitril, Carbonat u. Nitrit gespalten. Die beiden *Dinitrosilbene* addieren zunächst Alkoholat; dann wird Nitrit abgespalten und wiederum Alkoholat addiert unter B. des *Acetals des α -Nitrodesoxybenzoin*,

$C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$. Als Nebenprod. entsteht noch α -Nitro- β -methoxy-*stilben*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : C(NO_2) \cdot C_6H_5$. Während NO_2 ziemlich leicht von der dreifachen Bindung aufgenommen wird, ist die Addition von N_2O_5 an Tolan u. Phenylpropionsäureester nicht gelungen. Dagegen reagiert *Phenylacetylen* mit N_2O_5 unter B. von *Phenylfurozan* (VIII.), indem wahrscheinlich durch Addition von $2N_2O_5$ zunächst $C_6H_5 \cdot C(NO_2)(NO) \cdot CH(NO_2)(NO)$ und dann unter Abspaltung von $2NO_2$ als Vorstufe des Phenylfuroxans Phenyldinitrosoäthylen entsteht.

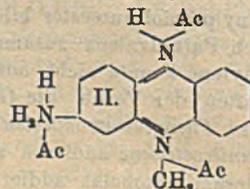
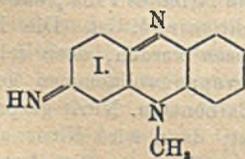
Versuche. *Phenyldinitrosoäthylen*, $C_8H_6O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : CH(NO_2)$. Goldgelbe Nadeln aus \ddot{A} . + Bzn, F. 81° , gegen 100° Zers., sl. in den meisten Lösungsmitteln, braun l. in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen unverändert gefällt. — *Dinitrodiphenylacetylen*, $C_{14}H_8O_4N_2$. Als Nebenprod. aus Tolan und N_2O_5 . Rote Krystalle aus Eg , F. 234° . Als Hauptprod. entstehen die beiden, schon bekannten *Dinitrostilbene*; dieselben geben bei der Hydrierung mit H_2 und Pd in \ddot{A} . *Tetraphenylpiperazin* und das *Oxim des Desoxybenzoin*s.

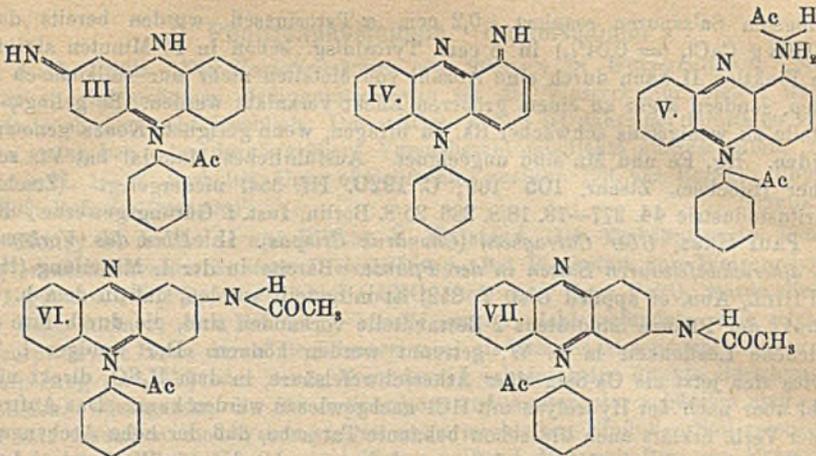
(Mit H. Wagner.) *Acetal des α -Nitrodesoxybenzoin*s, $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln aus CH_3OH , F. $202-203^\circ$, wl. in CH_3OH . — α -Nitro- β -methoxystilben, $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : C(NO_2) \cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen aus CH_3OH , F. $88-89^\circ$, ll. in CH_3OH .

IV. Heinrich Wieland. *Zur Konstitution der Furoxane (Glyoximperoxyde)*. Während Vf. für die *Furoxane* früher die asymm. Formel VIII. bewiesen hat, sind GREEN u. ROWE (Journ. Chem. Soc. London 103 2023. 111. 613. 113. 67; C. 1914. I. 553. 1918. I. 629. 1919. I. 537) zu Körpern gelangt, denen die symm. Formel IX. zukommen muß. GREEN überträgt nun aber diese Bisnitrosoformel auch auf die n. *Furoxane*. Hiergegen wendet sich Vf. und verteidigt die von ihm vorgeschlagene Furoxanformel VIII. Das bei der Addition von N_2O_5 an *Phenylacetylen* in \ddot{A} . + Gasolin erhaltene *Phenylfuroxan* (vgl. vorstehenden Abschnitt) zeigte zunächst nicht den früher beobachteten F. 95° , sondern schm. bei $106-108^\circ$. Beim Umkrystallisieren aus \ddot{A} , CH_3OH , Bzl. oder Chlf. bekam die Substanz den alten richtigen F. Vf. nimmt für die höher schmelzende labile Form Bisnitrosostruktur (X.) und für die stabile Form Furoxanstruktur (VIII.) an.

Phenylfuroxan (α -Form), $C_8H_6O_2N_2$ (X.). Krystalle, F. 108° , von 105° an Sinterung. — (β -Form) (VIII.). Krystalle, F. $96-97^\circ$. Beide Formen sind chemisch identisch und geben mit Na_2CO_3 *Phenyloxyfurozaron*, $C_8H_6O_4N_2$ (XI.), Krystalle aus Bzl., F. $106-107^\circ$. (LIEBIGS Ann. 424. 71—116. 21/G. 1921. [24/8. 1920.] München, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

F. Kehrman und Maurice Sandoz, *Bestimmung der Konstitutionsformeln der Farbstoffe durch Beobachtung und Diskussion ihrer Absorptionsspektren*. (Vgl. Helv. chim. Acta 3. 104; C. 1920. III. 255.) Vf. untersuchen die Absorptionsspektren von *Methyl-* und *Phenylphenazoniumverbb.* — Der *freien Base*, die man aus dem *Monosalz* des *Aminomethylphenazoniums* mit Alkali erhält, erteilen die Vf. die *parachinoide* Konst. I. Starke Base, die aus \ddot{A} . sich mit gesättigter Sodalsg. ausschütteln läßt. Lebhaft rotorange gefärbt. Das *kirschrote*, nicht diazotierbare *Monosalz*, sowie das grüne *Disalz* haben auch *parachinoide* Struktur, während für das rötlichbraune *Trisalz*, das sich in reinem Zustande nur in rauchender H_2SO_4 (40% SO_3) bildet, Formel II. aufgestellt wird. — Beim *Aposafrafin* haben wir





dieselben Verhältnisse. Die Absorptionsbanden haben jedoch eine positive Verschiebung (nach dem Infraroten zu) erfahren. — Ein *Isomeres* des *Aposafranins* (III.), sowie das *Monosalz* (blau) und das *Disalz* sind *parachinoid*. — Ein zweites *Isomeres* des *Aposafranins* (IV.) und das *Monosalz* (grün) sind *orthochinoid* u. haben eine Iminogruppe; dem *Disalz* geben Vff. Formel V. — *Acetylposafranin* (violett; 1. in Å.) hat *parachinoide* Struktur; dagegen erteilen Vff. seinem *Monosalz* (gelb), sowie dem *Monosalz* des *Isomeren* (III.) die Formeln VI. und VII. (Helv. chim. Acta 4. 31–44. 10/12. 1920. Lausanne, Univ.) SONN.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

L. Rosenthaler, *Beiträge zur Blausäurefrage*. 7. *Notiz über Cornus sanguinea L.* (6. Mitt. vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 10; C. 1921. I. 774.) Die Blätter von *Cornus sanguinea L.* sind aus der Reihe der blausäurehaltigen Pflanzenteile zu streichen, da die bei der Rhodanrk. auftretende Färbung durch *Salicylsäure* hervorgerufen wird, und andere HCN-Bkk. ausbleiben. — 8. *Blausäure- und Saponindrogen*. Das bisher nur in seltenen Fällen, welche im Original zusammengestellt sind, bekannte gleichzeitige V. von HCN und Saponin in der gleichen Pflanze läßt darauf schließen, daß zwischen dem V. beider Gruppen von Stoffen eine Regelmäßigkeit nicht besteht, die auch aus der verschiedenartigen chemischen Zus. beider Gruppen nicht erwartet werden kann. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 465–69. 1/9. Bern.) MANZ.

H. Hashn, *Über das Verfärbungsproblem des Kartoffelsaftes*. 2. Mitteilung. (1. Mitt. vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 44. 253; C. 1921. III. 1034. Vgl. auch Fermentforschung 4. 301; C. 1921. III. 350.) Vff. bezieht sich auf eine frühere Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2029; C. 1920. I. 15), daß die Zerlegung der Tyrosinase in ihre Komponenten mittels Ultrafilters möglich ist. Weitere Verss. haben gezeigt, daß auf diese Weise die Trennung quantitativ nicht erreicht wird. Sowohl die BECHHOLDSchen wie die Membranfilter, noch SZIGMONDY ergaben die α -Tyrosinase, begleitet von der Fraktion II. Das wirksame Prinzip der anderen Komponente ist in mineralischen Salzen zu suchen. Die Trennung wurde erreicht durch Dialyse mittels eines Fischblasenkondoms, der angeblich aus Hammelblinddarm präpariert war; es wurde so nahezu reine α -Tyrosinase erhalten. Die Inaktivierung der α -Tyrosinase geht mit der Entsalzung parallel. Absol. inaktive Präparate konnten nicht erhalten werden, da die α -Tyrosinase schon mit den

geringsten Salzspuren reagiert. 0,2 ccm α -Tyrosinasefl. wurden bereits durch 0,00008 g CaCl_2 (= 0,04%) in 5 ccm Tyrosinlg. schon in 15 Minuten aktiviert. Die Fraktion II kann durch eine Anzahl von Metallen nicht nur vollkommen vertreten, sondern sogar zu einem größeren Effekt veranlaßt werden. Es gelingt, alle Metalle zu wenigstens schwacher Rk. zu bringen, wenn geeignete Konz. genommen werden. Hg, Fe und Mn sind ungeeignet. Ausführliches Material hat Vf. schon früher (Biochem. Ztschr. 105 169; C. 1920. III. 354) niedergelegt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 44. 277—78. 18/8. 286. 25/8. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) RAM.

Paul Haas, *Über Carrageen (Chondrus Crispus)*. II. *Über das Vorkommen von ätherschwefelsauren Salzen in der Pflanze*. Bereits in der I. Mitteilung (HAAS und HILL, Ann. of applied Biol. 7. 352) ist mitgeteilt worden, daß in dem h. wss. Extrakt der Pflanze mindestens 2 Bestandteile vorhanden sind, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in k. W. getrennt werden können. Der weniger l. Teil erwies sich jetzt als Ca-Salz einer Ätherschwefelsäure, in dem H_2SO_4 direkt nicht, wohl aber nach der Hydrolyse mit HCl nachgewiesen werden kann. Das Auftreten dieser Verb. erklärt auch die schon bekannte Tatsache, daß der hohe Aschengehalt der Carrageen durch Dialyse nicht vermindert werden kann. (Biochemical Journ. 15. 469—76 [10/5.] London, Univ. College.) SPIEGEL.

Marc Bridel und Marie Braecke, *Über das Vorkommen eines durch Emulsin spaltbaren Glucosides in 2 Arten des Genus Melampyrum*. In *Melampyrum arvense* und *pratense* findet sich in beträchtlicher Menge ein durch Emulsin spaltbares Glucosid. Bei der Spaltung bildet sich ein schwarzes unl. Prod., und es wird deshalb angenommen, daß das Schwarzwerden dieser Pflanzen beim Trocknen auf die Spaltung des Glucosids zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 414—16. 22/8 *) ARON.

L. L. Harter und J. L. Weimer, *Studien über die Physiologie des Parasitismus mit besonderer Berücksichtigung der Sekretion von Pektinase durch Rhizopus Tritici*. *Rhizopus tritici* entwickelt in einem Dekokt süßer Kartoffeln eine sehr wirksame intra- und extracelluläre Pektinase. Das Enzym kann eine vollkommene Maceration roter süßer Kartoffeln bis zur vollständigen Zerstörung des Zellgewebes bewirken. Das Optimum dieser Wrkg. liegt zwischen 50 und 55°. Bei 60° wird dieses Enzym nahezu plötzlich wirkungslos, und unterhalb 45° nimmt seine Wrkg. nahezu gleichmäßig mit der Temp. ab. Die Geschwindigkeit der Maceration hängt nicht von dem Volumen, sondern nur von der Konz. der Lsg. ab. Zweistündige Einw. des direkten Sonnenlichtes auf die Hyphen hat keine Wrkg. auf deren Macerationskraft. Auch Toluol, Aceton und Ä. zeigten keinen Einfluß auf die Wrkg. des Enzyms. (Journ. Agricult. Research 21. 609—23. 1/8. Bureau of Plant Industry.) BERJU.

J. G. Maschhaupt, *Die Zusammensetzung unserer Kulturgewächse in aufeinanderfolgenden Wachstumsperioden*. Um festzustellen, ob die Mengen N und Aschenbestandteile, die sich in der reifen Ernte vorfinden, die maximalen sind, wurden vom 4. Juni bis 29. August 1918 sechsmal Kartoffeln geerntet und Laub und Knollen analysiert. Es zeigte sich, daß beim Ernten des reifen Gewächses in den Pflanzen größere Mengen N und Aschenbestandteile anwesend sind als in einer früheren Periode. Es wandern also keine Stoffe in den Boden zurück; was aus dem Laube auswandert, wird von den Knollen festgehalten. Das frische Laub gibt aber, in W. untergetaucht, in 7 Stdn. bedeutende Mengen Aschenbestandteile und W. ab, weshalb in regenreichen Jahren Salzmengen aus den Blättern ausgespült werden können. (Verslagen v. Landbouwkund. Onderzoekingen d. Rijkslandbouwoverstations No. XXV, 11 S. 22/9.; Sep. v. Vf.) GROSZFELD.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. B. Davis, *Die Variationsbreite von Pflanzen in Wasserkulturen*. Selbst unter so gleichmäßigen Bedingungen, wie sie die Wasserkultur bietet, ist die Variationsbreite recht erheblich. Der mittlere Fehler ist daher bei derartigen Versuchsversuchs stets anzugeben oder durch größere Versuchszahl möglichst auszuschalten. (Soil science 11. 1—32. Berkeley, Univ. of California; ausführ. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 403. Ref. SCHIEMANN.) SPIEGEL.

Henry F. A. Meier und Clifton E. Halstead, *Die Verhältnisse der Wasserstoffionenkonzentration in einer Dreisalzlösung*. Bei Wachstum von Weizenpflanzen in Lsgg. von KH_2PO_4 , MgSO_4 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit einer Spur FePO_4 wurde die $[\text{H}^+]$ der Lsgg. kleiner; eine Erklärung hierfür wurde nicht gefunden, eine selektive Absorption der Ionen durch die Pflanzen wird als Ursache angenommen. Zwischen Ernteertrag und $[\text{H}^+]$ oder deren Veränderung scheint keine direkte Beziehung zu bestehen. Säuregrade, die für Actinomyces und Azotobacter schädlich sind, sind auf das Gedeihen der Weizenpflanze ohne merklichen Einfluß. (Soil science 11. 325—50. Syracuse [N. Y.], Syracuse Univ.; ausführ. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 410. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SPIEGEL.

Bornemann, *Zur Kohlenstoffernährung der Kulturpflanzen*. Vf. zeigt durch Feldverss., daß das üppige Wachstum der Randpflanzen auf vermehrter C-Ernährung beruht, und daß alle dichten Feldkulturen unter C-Mangel leiden müssen, wenn der Boden nicht so viel CO_2 erzeugt, daß der Fehlbetrag gedeckt wird. (Landw. Ztg. 70. 311—14. 1/8. und 15/8. Heidelberg.) BERJU.

J. L. Weimer und L. L. Harter, *Wundkorkbildung in der süßen Kartoffel*. Der B. einer Korksicht geht die B. einer Schicht stärkefreier Zellen voran von gewöhnlich 3 bis 10 Zellen Tiefe unterhalb der verletzten Oberfläche. Die geheilte Oberfläche der verletzten süßen Kartoffel bildet gegen die Infektion durch Mikroorganismen einen ziemlich sicheren Schutz. (Journ. Agricult. Research 21. 637—47. 1/8. Bureau of Plant Industry.) BERJU.

Katharine Hope Coward und Jack Cecil Drummond, *Die Bildung von Vitamin A in lebenden Pflanzengewebe*. Die Unterss. ergaben folgendes: Trockene Samen zeigen wechselnden, im allgemeinen aber keinen Gehalt an Vitamin A, das auch durch die Keimung sich nicht zu vermehren scheint. Etiolierte Keime und chlorophyllfreie Blätter (Weißkohl) scheinen es nicht zu bilden, grüne Blätter bilden es dagegen in reichlicher Menge und zwar, nach den Ergebnissen von Wasserkulturverss. zu schließen, auch aus anorganischen Salzen. Auch niedrige chlorophyllhaltige Pflanzen (Meeresalgen) bilden diesen Faktor, andere für Photosynthese anders gearbete (roter Mohn) in geringerem Maße, pigmentlose, die in der Kohlenstoffassimilation eine Rolle spielen (Schwämme), fast gar nicht. Das Vitamin der grünen Blätter scheint nicht mit Eiweißstoffen verknüpft zu sein, erscheint vielmehr in den unverseifbaren Anteilen des Fettes. (Biochemical Journ. 15. 530—39. [29/7.] London, Univ. College.) SPIEGEL.

Giuseppe Florito, *Die Bakterienkapsel und ihre Bedeutung*. Zusatz von Glucose und Maltose zum Nährboden begünstigen die Ausbildung der Kapsel, ebenso Normalserum, das frisch und inaktiviert in gleicher Weise wirksam ist. Die Beziehungen zwischen Ausbildung der Kapsel und Virulenz sind wahrscheinlich nur indirekte: bei optimalen Entwicklungsbedingungen wird auch die Kapselbildung begünstigt. Nach Auswahl der günstigsten Nährböden und Vervollkommnung der Technik der Kapseldarstellung werden sich auch bei jetzt als „kapsellos“ geltenden Formen Bakterienkapseln nachweisen lassen. (Ann. di med. nav. e colon. 1. 3—22. Catania, Univ.) SCHIFF.**

J. L. Weimer und L. L. Harter, *Respiration und Kohlenstoffhydratumsetzungen in süßen Kartoffeln durch Rhizopus Tritici*. Durch *Rhizopus Tritici* erkrankte Kartoffeln entwickelten die 6,3 bis 7,8-fache Menge CO_2 , als die gleiche Menge gesunder Kartoffeln. Am Ende des Vers. war der Stärke-Rohrzucker- und Gesamtzuckergehalt in den kranken Kartoffeln geringer als in den gesunden Kartoffeln. Desgleichen war auch in ersteren der Gesamtverlust an C-Hydraten größer als der CO_2 -Entw. entsprach. (Vgl. HARTER, Journ. Agricult. Research 21. 211; C. 1921. III. 667.) Glucose wurde in CZAPEKS Nährlg. schnell verbraucht, wenn sie die einzige C-Quelle bildete. Bei gleichzeitiger Ggw. von Rohrzucker in der Lsg. dagegen wird nur letzterer reduziert. Rohrzucker allein jedoch wurde durch den Pilz als C-Quelle nicht in erheblichem Maße ausgenutzt. (Journ. Agricult. Research 21. 627—35. 1/8. Bureau of Plant Industry.)

BERJU.

H. Kumagawa, *Über die Einwirkung von Salzen auf die Entfärbung des Methylenblaus durch verschiedene Hefesorten*. Weder Cd-, noch Zn-Salze zeigten im Gegensatz zu den Verss. von KOSTYTSCHEW und SUBKOWA (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 132; C. 1921. III. 1130) eine spezifische Wrkg. auf die Entfärbung des Methylenblaus. — Die Metallverb. hemmten zwar in manchen Fällen, jedoch durchaus nicht regelmäßig. Die Menge der Salze, die auf 0,02 g Methylenblau zur Einw. gebracht wurden, betrug in diesen wie in allen anderen Fällen $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{2}{10000}$ Mol. CuSO_4 und HgCl_2 unterbinden die Red. des Farbstoffs vollständig. Pb-, Fe- und U-Salze wirken nur hemmend. Das Entfärbungsvermögen der verschiedenen Trockenhefen wechselte außerordentlich, und die Beeinflussung durch die verschiedenen Metallsalze unterlag gleichfalls beträchtlichen Schwankungen. Verdoppelte man die Wassermenge in sonst identischen Ansätzen, so wurde im allgemeinen die hemmende Kraft, die bei höherer Konz. aufgetreten war, verringert oder ganz aufgehoben. Die Reduktionskraft der Trockenhefen wechselte nicht nur von Rasse zu Rasse, sondern war auch bei derselben Rasse ungleich, wenn die Herst. derselben zu verschiedenen Zeitpunkten erfolgt war. Die Differenzen, welche die verschiedenen Hefen in ihrem Verh. zu Methylenblau in Ggw. oder Abwesenheit von Metallsalzen aufwiesen, sprechen dafür, daß es sich um Einflüsse des physiologischen Zustandes, insbesondere der Ernährung usw. handelt. Ein Zusammenhang mit dem Komplex der zymatischen Fermente erscheint fraglich. (Biochem. Ztschr. 121. 150—63. 15/8. [20/5.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.)

OHLE.

A. F. C. van Dishoek, *Lichtempfindlichkeit von + und — Stämmen von Phycomyces nitens*. Es ergab sich an Verss. ein deutlicher Unterschied in der Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Stämme dieses Schimmels. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 667—69. 4/2. 1921. [27/11. 1920.]* Utrecht. Bot. Lab.)

GROSZFELD.

Takaoki Sasaki und Iohiro Otsuka, *Über den Abbau des l-Tryptophans durch Proteusbakterien*. Proteusbakterien verwandeln l-Tryptophan bei Anwendung von HENDERSONscher Phosphatmischung als Puffer in linksdrehende α -Indolmilchsäure. Sie ist mit Cu-Acetat fast quantitativ ausfällbar. Krystalle vom F. 98—99°, $[\alpha]_D^{15} = -5,84^\circ$ in wss. Lsg. — Die Vff. nehmen an, daß die von den Proteusbakterien durch Desaminierung der entsprechenden Aminosäuren gebildeten α Oxy-säuren: *d-p-Oxyphenylmilchsäure*, *d-Phenylmilchsäure*, *d-Imidazolmilchsäure*, *d-Leucinsäure* und *d-Indolmilchsäure* trotz der ungleichen Drehung die gleiche Konfiguration besitzen, wenigstens am α -C-Atom. (Biochem. Ztschr. 121. 167—70. 15/8. [5/6.] Tokio, KYOUNDO-Hospital.)

OHLE.

Takaoki Sasaki und Jiro Kinose, *Über den Abbau des d,l- α -Naphthalanins durch Proteusbakterien*. (Vgl. SASAKI u. OTSUKA, Biochem. Ztschr. 121. 167; vorst. Ref.)

Dinaphthalglycinanhydrid, $C_{10}H_7 \cdot CH : C \begin{matrix} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{matrix} > C : CH \cdot C_{10}H_7$, aus α -Naphthaldehyd u. *Glycinanhydrid* durch 6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid u. CH_3CO_2Na auf 140–150°. Bräunlichgelbes Krystallpulver, sehr wl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. *d,l*- α -Naphthalanin. Durch Red. des genannten Kondensationsprod. mit HJ (D. 1,7) und rotem P. Schuppenartige Krystalle vom F. 240° unter Zers. *d*- α -Naphthylmilchsäure. Durch Desaminierung der Aminosäure mit Proteusbakterien. Aus h. W. umkrystallisiert, bildet sie Nadeln vom F. 142°. $[\alpha]_D^{18} = +24,31^\circ$ in abs. A. (Biochem. Ztschr. 121. 171–74. 15/8. [5/6.] Tokio, KYOUNDOSHOSPITAL.) OILLE.

4. Tierphysiologie.

Edward Stafford Edie, *Weitere Beobachtungen über die Verdauung von Fibrin und Caseinogen durch Trypsin*. (Vgl. Biochemical Journ. 13. 219; C. 1919. III. 764.) Um Trypsin vor der Zerstörung durch Hitze zu schützen, muß um so mehr Säure zugegen sein, je mehr Eiweiß sich in der Lsg. befindet. Bei zum völligen Schutz nicht ausreichender Säuremenge wird die Verdauungskraft gegenüber Fibrin durch Hitze meist weitgehender zerstört als diejenige gegenüber Caseinogen. In gleichem Sinne wirkt HCl bei mäßigen Temp. auf das Ferment. Es wurde ferner festgestellt, daß das Verhältnis des verdaubaren Fibrins und Caseinogens bei verschiedenen Pankreasextrakten erheblich wechselt und daß ihre milchkoagulierende Kraft durch Hitze leichter zerstört wird als die proteolytische. Im allgemeinen, allerdings nicht immer, koagulieren frisch bereitete Pankreasextrakte die Milch nicht. Sie sind stets proteolytisch stark wirksam, aber diese Eigenschaft vermindert sich nicht so schnell, daß man annehmen dürfte, das Nichtauftreten eines Milchgerinnsels beruhe darauf, daß es zwar gebildet, aber sofort wieder gel. wurde. Alles weist darauf hin, daß die milchkoagulierenden und proteolytischen Fähigkeiten der Pankreasextrakte auf einer Anzahl verschiedener Enzyme oder, falls nur eins im Spiele ist, auf verschiedenen Funktionen einzelner Gruppen seiner Molekel beruhen. (Biochemical Journ. 15. 498–506. [18/6.] Aberdeen Univ., Physiol. Dep.) SPIEGEL.

Edward Stafford Edie, *Eine Mitteilung zur Frage der Identität von gastrischen Lab und Pepsin*. Der Magensaft neugeborener Kaninchen verdaute innerhalb 2 Stdn. kein Fibrin, brachte dagegen Milch innerhalb 12–30 Minuten zur Gerinnung. Umgekehrt verdaute der Saft erwachsener Kaninchen innerhalb 1 Stde. wechselnde, aber stets beträchtliche Mengen Fibrin, brachte hingegen Milch in 1–2 Stdn. nicht zur Gerinnung, die auf Zusatz von etwas Lab stets eintrat. Diese Tatsachen sprechen gegen die Identität von Pepsin und Labferment. (Biochemical Journ. 15. 507–9. [18/6.] Aberdeen Univ., Physiol. Dep.) SPIEGEL.

E. H. A. Plimmer, *Der Wert der Proteine im Vergleiche miteinander für die Ernährung*. Da die verschiedenen Proteine verschieden zusammengesetzt sind, wechselt auch die Bedeutung, die sie für die Ernährung haben; einige enthalten alle Aminosäuren, die für die Ernährung notwendig sind, andere erangeln einzelner und wären deshalb für die Ernährung allein unzureichend. Hiervon ausgehend, erörtert Vf. zusammenfassend die Wrkg. der Abwesenheit gewisser Aminosäuren (wie Tryptophan, Lysin, Cystin u. a.) in der Nahrung, den Nährwert der Proteine im Vergleiche miteinander, den Nährwert der Proteine der Leguminosen Nüsse u. a., den Nährwert der Cerealien im besonderen und der Ergänzung, deren sie bedürfen, durch Zugabe der Proteine des Fleisches, der Milch und Eier, den Wert der Milchproteine und die Ursachen für die Entstehung der Pellagra, deren wesentlichste in einer ungenügenden Eiweißernährung (Mais) zu suchen ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. R. 227–29. 30/6.) RÜHLE.

W. Storm van Leeuwen und F. Verzár, *Über die Empfindlichkeit gegen Gifte bei an Avitaminosen leidenden Tieren*. Daß die quergestreiften und glatten Muskeln bei Fehlen von Vitaminen nicht reagieren, kann auf drei Ursachen beruhen, nämlich: 1. Fehlen des Stoffes, der das Organ reizt. 2. Verminderung der Empfindlichkeit des betreffenden Organes. 3. Mangel an kolloidalen Stoffen, die die Reizwrkg. auf das an sich empfindliche Organ übertragen. Bei Verss. an Hühnern und Katzen, bei denen durch Fütterung mit geschältem Reis, bezw. vitaminfreigemachtem Fleisch Avitaminose hervorgerufen war, ergab sich aber, daß die Empfindlichkeit der Tiere gegen Adrenalin, Histamin, Cholin und Atropin und die Empfindlichkeit der überlebenden Organe gegen Histamin, Pilocarpin, Atropin und Cholin nicht verändert war. Da nun nach FR. UHLMANN (Beiträge zur Pharmakologie der Vitamine, Habilitationsschrift) das Vitaminpräparat *Orygan* auf glatte Muskeln wie Pilocarpin wirkt, ist wahrscheinlich, daß bei Avitaminosen der Reizstoff fehlt. (Koninkl. Akad. der Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 654—58. 4/2. 1921. [27/11. 1920.*]) GROSZFELD.

R. L. Fenlon, *Zurückhaltung des Eiweißes bei eingeschränkter Ernährung zwecks Beseitigung der Glykosurie bei Diabetes mellitus*. Beschreibung einer Therapie des Diabetes mit starker Einschränkung der gesamten Nahrungszufuhr und dauernder Gleichhaltung des Nahrungseiweißes. In schweren Fällen wurden 80 g Eiweiß, 8—10 g Fett mit 140 g Kohlenhydrat zu Beginn der Behandlung gegeben und die Kohlenhydratgabe bei gleichbleibender sonstiger Ernährung so lange herabgesetzt, bis der Harn zuckerfrei wird. Gleichzeitig mit dem Zucker im Harn schwinden die Acetonkörper. Es werden 55 Fälle beschrieben, von denen 2 unglücklich verliefen. (Am. Journ. of the med. sciences 161. 193—203. Iowa City, State Univ.) LESSEER.**

Pauline Feldmann, *Über die Zuckertoleranz der Neugeborenen*. Vf. errechnet aus ihren Verss. mit hochprozentigen Zucker-Milchmischungen die Toleranz für Rübenzucker zu 7,2 pro kg gegen 3,3 g für Milchzucker nach GROSS. (Ztschr. f. Kinderheilk. 28. 325—28. Wien, I. Univ.-Frauenklin.; Univ.-Kinderklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 417. Ref. MENGERT.) SPIEGEL.

W. Fuchs, *Zur Paralysebehandlung*. Vf. regt an, zur Behandlung der progressiven Paralyse durch febererzeugende Mittel das alicyclische β -Tetrahydro-naphthylamin zu verwenden. Das Präparat erzeugt neben der auf verminderter Wärmeabgabe und getteigter Wärmeproduktion beruhenden Hyperpyrexie einen Symptomenkomplex, welcher dem Bilde der Reizung des Hals-sympathicus entspricht. (Münch. med. Wehchr. 66. 1084—85. 26/8. Emmendingen.) BORINSKI.

Th. Franz und H. Katz, *Die Wirkung des Chinins auf den kreisenden und den ruhenden Uterus*. Der in Wehentätigkeit befindliche Uterus wird durch kleine Dosen Chinin zu neuen Kontraktionen gebracht, der nichtschwängere nicht. Größere Dosen lähmen beide. Die Wrkg. der kleinen Gaben tritt um so früher ein, je größer der Reizzustand des Uterus ist. (Med. Klinik 17. 677—80. Wien, III. geburts-hilf. Klin.; Inst. f. gerichtl. Med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 508. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Albert Eckstein, Erich Rominger und Hermann Wieland, *Pharmakologische und klinische Beobachtungen über die Wirkung des kristallisierten Lobelins auf das Atemzentrum*. (Vgl. WIELAND, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 95; C. 1916. I. 110.) Während die gebräuchlichen amorphen Lobelinpräparate auch stark emetische Wrkg. haben, ist die von HEINR. WIELAND gewonnene kristallisierte Base $C_{22}H_{20}O_2N$ vom F. 128° ein spezifisches Erregungsmittel des Atemzentrums, bei Asthma kontraindiziert, aber anzuwenden, wo die Funktion des Atemzentrums beeinträchtigt ist, z. B. bei Vergiftung mit narkotischen Mitteln, mit

CO, im Verlauf von Infektionskrankheiten, bei Asphyxie der Neugeborenen usw. Das Mittel wird von der Chemischen Fabrik C. H. BOEHRINGER SOHN als Lsg. des Chlorhydrats (3 mg in 1 cem) sterilisiert hergestellt. Kumulation der Wrkg. findet nicht statt. Störende Nebenwrkgg. fehlen. (Ztschr. f. Kinderheilk. 28. 218—42; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 509. Ref. TESCHENDORF.) SPIEGEL.

Walter Kühl, *Über die Transplantation von Nebenschilddrüsensubstanz bei der Paralysis agitans.* Die Muskelstarre bei der Paralysis agitans beruht auf einem Versagen der Nebenschilddrüse. Durch Transplantation frischer, von Kälbern entnommener Nebenschilddrüsen wurde in einem Fall Heilung herbeigeführt. (Münch. med. Wehschr. 68. 1083—84. 26/8. Altona.) BORINSKI.

M. A. van Herwerden, *Über den Einfluß der Nebennierenrinde auf Wachstum und Fortpflanzung von niederen Organismen und ihre vermutliche antitoxische Wirkung.* Bei Kulturen von *Daphnia pulex* wurde durch Extrakt der Nebennierenrinde die Fruchtbarkeit der parthenogenetischen Weibchen stark erhöht, die Geschlechtstätigkeit beginnt eher, und die Generationen folgen schneller aufeinander, nicht selten sind bereits drei Bruten durch ein Weibchen abgesetzt, während sich die Kontrolltiere noch mit der ersten abgaben. Während *Daphnien* an sich sonst mehrzellige Algen und Schimmel sehr schlecht vertragen, bleiben sie bei gleichzeitiger Ggw. von kleinen Mengen Nebennierenrindensextrakt völlig gesund. Es scheint daher darin ein in W. 1. Stoff enthalten zu sein, der diese günstigen Wrkgg. ausübt. Mark von Nebennieren und Extrakte aus anderen Organen zeigten diese Wrkgg. nicht. Die Darst. der Rinde von Nebennieren des Rindes wird näher beschrieben. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1196—99. 31/8. [26/3.*]) GROSZFELD.

C. Heymans, *Änderungen des Atemvolumens und der Kohlensäureausscheidung durch Anaesthetica und Hypnotica.* Äther erhöht anfangs Atemvolumen, Atemfrequenz und CO₂-Ausscheidung, während vollkommener Narkose sinken Atemvolumen und CO₂-Ausscheidung um gegen 30%, bei tiefster (oder länger andauernder) Narkose zuweilen bis um 50%. Nach nicht zu tiefer oder zu langer Narkose erholen sich beide in ca. 15 Minuten, sonst nach längerer Zeit. Nach Chloroform, das im wesentlichen ebenso auf Atemvolumen und Gaswechsel wirkt, dauert die Wiederherst. n. Verhältnisse viel länger. Äthylbromid erhöht in nicht narkotischer Dosis Atemvolumen und CO₂-Ausscheidung, die nach höheren Dosen und dann auch nach Beendigung der Zufuhr sinken. Lachgas reizt die Atmung stärker als die vorigen, die CO₂-Abgabe verringert sich nur um ca. 20%, und nach Beendigung der Narkose treten außerordentlich schnell wieder n. Verhältnisse ein. Die starke Senkung nach Ä. und Chlf. läßt Vf. eine direkte Depression des Stoffwechsels als mitwirkend annehmen. — Urethan senkt die CO₂-Abgabe nur um 10, das Atemvolumen um ca. 20%, Chloral dieses weniger, jenes stärker, während Morphin dem Urethan gleicht. Reizung der Atmung wurde bei keinem dieser Hypnotica beobachtet, Senkung der Temp. nur ganz gering. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. 25. 493—527. Gand, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 425—26. Ref. GREVENSTUK.) SPIEGEL.

P. A. C. H. Th. A. Scheffelar Klots, *Einiges über Electrargol.* Beschreibung von 2 Fällen echter klinischer *Bakteriaemie*, die durch Electrargoleinspritzung geheilt wurden, ohne daß unangenehme Nebenerscheinungen zu beobachten waren. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 65. II. 1306—7. 10/9. [Juli] Solo, Java.) GROSZFELD.

J. Hahn, *Gleichwertige Normaldosierung verschiedener Hg-Präparate bei der Syphilisbehandlung.* Vf. hat nach Literaturangaben die Dosierung der verschiedenen Hg Präparate zusammengestellt und eine auf den Gehalt an Hg beruhende Normaldosierung für den externen und internen Gebrauch berechnet. Es ergab sich, daß

bei einer Hg-Injektionskur nur 1,275%, der bei gleichlanger Einreibungskur nötigen Hg-Menge erforderlich sind, da bei letzterer nur diese Quote zur Resorption gelangt. (Wien. med. Wchschr. 71. 1545—46. 27/8. Wien.) BORINSKI.

Hans Wiesenack, *Die neurotrophe Wirkung des Alivals und seine Anwendungsarten.* Alival besitzt eine stärkere J-Wrkg. als andere J-Präparate. (Münch. med. Wchschr. 68. 1157. 9/9. Jena, Univ.-Hautklinik.) BORINSKI.

Ernst Fränkel und Werner Ulrich, *Untersuchungen über die Verteilung von As und Hg im menschlichen Körper nach kombinierter Salvarsan-Hg-Behandlung.* (II. Teil.) Die Unterss. ergaben besonders starke Affinität des As zur Leber, in zweiter Linie zur Niere, sehr geringe zum Gehirn, für Hg Hauptspeicherung in den Nieren. Die Milz enthielt von beiden nur geringe Mengen. (Med. Klinik 17. 623—25. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.; Inst. ROBERT KOCH; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 506. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Henry J. Nichols, *Die spirochätenabtötende Wirkung des Dinatrumäthylarsinats (Monarsons).* Die Abtötung der Spirochäten im experimentell beim Kaninchen erzeugten Schanker erfolgt erst nach einer Dosis, die die Tiere bereits am ersten Tage tötet, nämlich 0,33 g pro kg. Schon 0,075 g pro kg töten die Tiere innerhalb ca. 4 Tagen. (Journ. of the Am. med. assoc. 76. 1335—36; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 506. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

G. Marshall Findlay, *Experimentaluntersuchung über die Beriberi der Vögel.* Aus den wesentlich pathologisch-anatomischen Unterss. ist hervorzuheben, daß auch bei den Tieren körperliche Arbeit ein prädisponierendes Moment für den Ausbruch der Krankheit darstellt, und daß Störungen des Nervensystems bei ihr nicht festgestellt werden konnten. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 24. 175—91. Edinburgh, Roy. Coll. of physicians lab.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 413—14. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

B. Brinkman und E. van Dam, *Die Bedeutung der Calciumionenkonzentration für die Magenbewegungen, hervorgebracht durch Reizung des N. vagus.* Der Einfluß der $[Ca^{++}]$ wurde an ungefähr 75 Durchströmungsverss. am Frosch geprüft. Es zeigte sich, daß reine 0,6% ig. NaCl-Lsg. die Peristaltik nach 5—10 Minuten verschwinden und nach 10—15 Minuten den Magen erschlaffen läßt, worauf aber durch eine gut equilibrierte Salzlsg. die Reizbarkeit noch nach $\frac{1}{2}$ Stde. zurückgerufen werden kann. KCl ist hierzu allein nicht instande, wohl aber NaCl + KCl + CaCl₂, am besten 0,6% NaCl 0,02% KCl, 0,015% CaCl₂, 6 aq ($p_H = 8,6$), ein Gemisch, durch das die Reizbarkeit völlig zurückkehrte. Hierbei ist $[Ca^{++}] = ca. 9 \text{ mg/l}$, dieselbe $[Ca^{++}]$, die zur Aufrechterhaltung der Impermeabilität der Glomerulusemembran gegenüber physiologischen Mengen Glucose nötig ist. Geringe Schwankungen der p_H heben die Reizbarkeit nicht auf, beeinflussen sie aber. Auch die Konz. von NaHCO₃ hat großen Einfluß, weniger wohl direkt als infolge der Änderung der $[Ca^{++}]$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 899—907. 12/3. 1921. [18/12. 1920.*] Groningen, Physiol. Lab. d. Univ.) GROSZFIELD.

K. Komuro, *Riechen bei völliger Ermüdung, bezw. Adaption für einen bestimmten Geruch.* Im Riechkasten von ZWAARDEMAKER von 400 l Inhalt wurde vergleichsweise für Riechstoffe, mit denen Vf. seinen Geruchssinn ermüdete, die eben wahrnehmbare Menge bestimmt. Für *Terpineol* betrug die noch eben wahrnehmbare Konz. $3,9 \cdot 10^{-10}$ g pro ccm Luft, diese Menge ist der Wert von 1 *Olfactie* des frischen Riechorganes des Vfs. Bei *Guajacol* betrug der Wert $6,4 \cdot 10^{-10}$ g, bei *Capronsäure* $3,3 \cdot 10^{-10}$ g. Bei völliger Ermüdung mit *Terpineol* (I.), *Guajacol* (II.), *Capronsäure* (III.), die in 6, bezw. 7, bezw. 8 Minuten eingetretten war, wurden folgende Minimalwerte in *Olfactien* gefunden:

	I.	II.	III.
Amylacetat	1,7	1,7	1,6
Nitrobenzol	1,4	1,3	1,3
Terpineol	∞	4,9	3,3
Kunstmuschus	5,0	5,0	5,1
Allylalkohol	4,5	8,5	5,5
Guajacol	4,3	∞	5,3
Capronsäure	4,2	11,5	∞
Pyridin	1,5	1,5	1,5
Skatol	5,0	5,5	4,5

Amylacetat, *Nitrobenzol* und *Pyridin* sind Riechstoffe, für die ein vorstehend behandeltes Riechorgan wenig abgestumpft ist. Der Schwellenwert liegt nur $1\frac{1}{2}$ -mal höher als n.; die erworbene Anosmie ist also ungefähr $\frac{1}{3}$, während sie gegenüber den anderen Riechstoffen auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{11}$ sinkt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1189—95. 31/8. [26/3.*]) GROSZFELD.

A. A. Hijmans van den Bergh, *Über Sulfhämoglobinämie*. Das Blut eines jungen an der HIRSCHSPRUNGSchen Krankheit leidenden Patienten, bei dem die Stuhlentleerung in stärkstem Maße gestört war, zeigte den Sulfohämoglobinstreifen. Im Blutserum waren nur sehr geringe Mengen H_2S durch schwach sodaalkal. oder ammoniak. Nitroprussid-Na-Lsg. (Ringrk.) eben nachzuweisen. In der Atemluft von 1 Stde. konnte H_2S in besonderem Apparat durch braune Flecken auf Pb-Papier nachgewiesen werden. Im Hämoglobin wurde H_2S dadurch nachgewiesen, daß die Menge des aufnehmbaren O im Vergleich zum vorhandenen Fe (bei reinem Hämoglobin: 3 O auf 1 Fe) ermittelt wurde. So wurde einmal 19%, ein andermal 12,5% verändertes Hämoglobin ermittelt. Merkwürdigerweise bewirkte Einspritzung geringer Mengen des Serums bei Kaninchen, daß diese physiologisch und spektroskopisch deutlich nachweisbare Menge Sulfhämoglobin im Blut enthielten, z. B. Aortablut 10,5%, Venaportablut 12,5%. Daß in dem Serum so wenig H_2S nachgewiesen wurde, während z. B. in Leichenblut sehr schnell erhebliche Mengen vorhanden sind, wird dadurch erklärt, daß das H_2S durch die Atmung sehr schnell wieder entfernt wird, nicht aber aus dem undissoziierten Sulfhämoglobin. — Wahrscheinlich ist für die Resorption des H_2S aus dem Darm außer der Stuhlträgheit ein weiterer bisher unbekannter Faktor erforderlich. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1181—88. 31/8. [26/3.*]) GROSZFELD.

S. van Creveld und **R. Brinkman**, *Ein direkter Beweis für die Impermeabilität der Blutkörperchen des Menschen und des Kaninchens für Glucose*. Durch Abbinden der mit Blut gefüllten Vena jugularis und Zentrifugieren oder senkrechten Hängenlassen nach Herauspräparierung außerhalb des Kaninchens gelang es, reines Plasma für Zuckerbest. zu erhalten, bevor Gerinnung eintrat. Ebenso konnte aus menschlichem Nabelstrang bei raschem Arbeiten mit völlig paraffiniertem Gerät von Blutkörperchen freies Plasma erhalten werden. Die vergleichenden Zuckerbest. im Plasma und Gesamtblut ergaben sodann zahlenmäßig, daß unter Anrechnung des Blutkörperchenvolumens, durch Zentrifugieren gefunden, die Blutkörperchen frei von Zucker sind. — Nur in nicht geronnenem Blut findet man die Blutkörperchen frei von Glucose. Die Glucose kann sich auch kolloidal mit letzteren verbinden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 893 bis 898. 12/3. 1921. [18/12.* 1920.] Biochem. Ztschr. 119. 65—72. 16/7. Groningen, Physiol. Lab.) GROSZFELD.

Gerhardt von Bonin und **Karl Bleidorn**, *Über die Resistenz der Erythrocyten nach Bestrahlung und nach Umladung*. Wie die osmotische Resistenz der roten Blutkörper ist auch ihre Saponinresistenz von der Ladungsgröße, bezw. dem Quellungszustand der Zellkolloide abhängig. Jene wurde durch Röntgenstrahlen

in schwacher Dosis um 0,01% erhöht, in größerer um ebensoviel herabgesetzt, die Saponinresistenz blieb unverändert. (Strahlentherapie 12. 549—55. Heidelberg, Chirurg. Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 430. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Hans Rotky, *Über die Analyse der Agglutination bei Typhuskranken*. Wie bei künstlich erzeugten Immuneren (WEIL u. FELIX) kommt es auch im Serum von natürlichen Typhusinfektionen zum Auftreten groß- und kleinflockender Agglutinine, von denen die letzten auch hier meist in wesentlich niedrigerer Konz. als jene erscheinen und sich anscheinend im weiteren Verlaufe der Erkrankung in stärkerem Maße ausbilden. Es wird angenommen, bleibt aber noch zu erweisen, daß bei den Paratyphen durch das Aussehen der Agglutination die Hauptagglutinine von den Mitagglutininen zu unterscheiden sein werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 16—23. 1/9. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Upendra Nath Brahmachari und Parimal Sen, *Einige Beobachtungen über die hämolytische Wirkung gewisser Chininsalze auf die Erythrocyten verschiedener Individuen und über den Widerstand neugebildeter roter Blutkörperchen gegen Hämolyse unter dem Einfluß von destilliertem Wasser*. Die hämolytischen Wrkgg. von Mono- und Dihydrochlorid und der entsprechenden Sulfate des Chinins wurden untereinander und mit denen der freien Säuren verglichen. Das Dihydrochlorid erwies sich als das wirksamste der Chininsalze, das saure Salz in beiden Fällen als wirksamer, als das neutrale, aber weniger wirksam, als die freie Säure in entsprechender Menge. Bei diesen Verss. ergab sich verschiedene Widerstandsfähigkeit der Blutkörperchen verschiedener Individuen gegen die hämolytische Wrkg. der Chininsalze und größere Widerstandsfähigkeit der Vogelerythrocyten als der menschlichen. Ggw. von Glucose scheint die Empfindlichkeit herabzusetzen. — Nach wiederholten Aderlässen ist die Resistenz der Erythrocyten gegen die Hämolyse durch destilliertes W. gesteigert. (Biochemical Journ. 15. 463—65. [4/5.] Calcutta, CAMPBELL med. school.) SPIEGEL.

K. Landsteiner, *Über die serologische Spezifität des Hämoglobins verschiedener Tierarten*. Kaninchen wurden mit sorgfältig gereinigtem Pferdebluthämoglobin immunisiert. Das Immuneserum lieferte mit Hämoglobinsgg. von Mensch, Hund, Schwein, Rind, Schaf, Ziege, Kaninchen, Ratte, Huhn, Taube und dem Serum von Pferd keine Rk., eine sehr starke mit der Hämoglobinslg. vom Pferd, schwächer mit der vom Esel, eine deutliche, merkwürdigerweise auch mit der von der Maus. Nach 20 stündigem Stehen schienen auch einige der anderen Lsgg. eine schwache Nebenrk. zu geben. Eine allgemeine Rk. auf Hämoglobinsgg. konnte durch die sog. *Hemmungsrk.* (vgl. Biochem. Ztschr. 104. 280; C. 1920. III. 160) hervorgerufen werden. Werden nämlich Reagensgläser mit Pferdehämoglobin und Immuneserum noch mit einer Hämoglobinslg. bestimmter Stärke und Menge verschiedener Tiere versetzt, dann wird die Präcipitnrk. durch alle Hämoglobinarten gehemmt, am stärksten, wie zu erwarten, mit Pferde- und Eselhämoglobin. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1029—34. 15/4. [29/1.*].) GROSZFELD.

H. Sachs und H. Sahlmann, *Über das biologische Verhalten der beim serologischen Luetschnachweis entstehenden Flocken*. Vff. haben nach der unter den Bedingungen der SACHS-GEORGI-Rk. erfolgten Flockung sowohl den Nd. als auch die durch Zentrifugieren gewonnene Fl. auf antikomplementäre Wrkg. geprüft. Es wurde festgestellt, daß der bei der SACHS-GEORGI-Rk. entstehende Flockungsnd. biologisch einem Syphilitikerserum mit Eigenhemmung entspricht, daß er sich aber nach dem Erhitzen wie ein reiner Extrakt verhält. In den bei der SACHS-GEORGI-Rk. entstehenden Flocken sind entsprechend den Angaben von NIEDERHOFF und anderen vorwiegend Extraktbestandteile vorhanden; es spielt aber auch ein mehr oder weniger großer Anteil von Serumbestandteilen im Nd. eine funktionell bedeutsame

Rolle. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1083—85. 15/9. Heidelberg, Inst. f. experimentelle Krebsforschung.) BORINSKI.

J. de Haan und S. van Greveld, *Die Wechselwirkung zwischen Blutplasma nach der einen und Augenkammer- und Cerebrospinalflüssigkeit nach der anderen Seite hin, beurteilt nach dem Zuckergehalte in Beziehung mit der Frage des gebundenen Zuckers.* Aus angestellten Verss. ergab sich, daß bei Kaninchen der Zuckergehalt von Gewebefl., die fast keine Kolloide enthalten (Humor aquaeus, Cerebrospinalfl.) mehr oder weniger geringer ist als das gleichzeitig untersuchte Blutplasma, was damit übereinstimmt, daß Ultrafiltrate von Serum in vitro ebenfalls niedrigere Zuckerwerte zeigen. Der Unterschied ist bei der Augenkammerfl. von derselben Größe wie beim Blutplasma von arteriellem Blute, nämlich = der Menge des „gebundenen Zuckers“, der nicht ultrafiltriert. Bei der Cerebrospinalfl. ist der Unterschied allem Anscheine nach noch merklich größer; doch stößt die genaue Ermittlung noch auf große technische Schwierigkeiten; möglicherweise verbraucht das Nervengewebe auch mehr Zucker als die Grenzgewebe der Augenkammer.

Wegen der Unterschiede im Zuckergehalte der Augenkammerfl. unter normalen Umständen und bei Hyperglykämie nach Adrenalineinspritzung muß angenommen werden, daß das Gleichgewicht mit dem Blute sich hier hauptsächlich durch Diffusion, fast gar nicht durch Strömung der Fl. zustande kommt, was mit anderweitigen Beobachtungen über die geringe Schnelligkeit dieser Strömung übereinstimmt. Dagegen ist die sogenannte sekundäre Augenkammerfl., die sich bald nach der Entnahme der gewöhnlichen (primären) zurückbildet, im Zuckergehalte völlig gleich dem Blutplasma im selben Augenblicke, es ist also zusammengeströmtes Blutplasma mit hohem Gehalt an Kolloiden und damit an gebundenem Zucker. — Beim Vergleiche von arteriellem Blut aus der A. carotis und venösem Blut aus der V. facialis posterior ergab sich, daß der Unterschied im Zuckergehalte diesen beiden vollständig auf Rechnung des freien Zuckers kommt, und daß dieser an die Gewebe abgegeben wird. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1238—51. 31/8. [26/3.*] Groningen, Physiol. Lab.) GROSZFIELD.

Ward Burdick und Harry Gauss, *Studien über die Eiweißreaktion im Sputum.* Weitaus die meisten untersuchten tuberkulösen Auswürfe (durchschnittlich 96 3/4%) waren eiweißhaltig in wechselndem Betrage, ferner ein Sputum bei lobärer Pneumonie, nicht aber solche von chronischer Bronchitis und Asthma. (Am. rev. of tubercul. 4. 889—95. Denver [Colorado], Nat. Jewish hosp. f. consumpt. dis.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 8. 428—29. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Aldo C. Massaglia, *Die innere Sekretion der Sandstroemischen Drüsen. Hypofunktion der Parathyreoidea und Eklampsie.* Die Nebenschilddrüse scheint die toxischen Substanzen, die sich während Schwangerschaft und Niederkunft vom Darm und durch Ermüdung der Muskulatur bilden, zu neutralisieren. Durch ihre Unterfunktion wird ein Gift erzeugt, daß mehr oder weniger Leber, Nieren und Nervensystem angreift; eine solche Unterfunktion während Schwangerschaft oder Geburt ist als ein sicherer pathogener Faktor der Eklampsie anzusehen, ohne andere Faktoren auszuschließen. Behandlung der Eklampsie mit Parathyreoidin hält Vf. daher für angezeigt. (Endocrinology 5. 309—24. Chicago, Northwestern Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 8. 453—54. Ref. HARMS.) SPIEGEL.

Aldo Castellani und J. Graham Willmore, *Durch Malaria erzeugte Glykosurie.* Beschreibung zweier mit Glykosurie verbundener Malariafälle. Der eine Fall war so schwer, daß er Diabetes vortäuschte. (Brit. Medical Journal 1921. II. 286. 20/8.) BORINSKI.

F. K. Kleine, *Über ein unsichtbares Stadium bei pathogenen Protozoen (Piroplasma, Anaplasma und Trypanosomen).* Bemerkungen zu dem Aufsatz von KRAUS, DIOS und OYARZABAL (Münch. med. Wehschr. 68. 867; C. 1921. III. 898). Die

Verst. der Vff., ein unsichtbares Stadium zu beweisen, sind beim Piroplasma, Anaplasma und bei den Trypanosomen verfehlt. Die Folgerungen, die sich an den angeblich gelungenen Beweis knüpfen, treffen nicht zu. (Münch. med. Wchschr. 68. 1085. 26/8. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. ROBERT KOCH.) BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

E. Truog, *Die Ursache und Natur der Bodenacidität und deren besondere Beziehungen zu Kolloiden und der Adsorption*. Vf. hält das Bestehen einer selektiven Adsorption der Ionen durch alkali- und Erdalkalierden für fraglich. Auf Grund eigener Unterss. kann diese auf chemische Umsetzung mit den Verunreinigungen der adsorbierenden Stoffe zurückgeführt werden. Die häufig als selektive Adsorption bezeichnete Erscheinung in sauren Böden kann in jeder Weise mit den chemischen Rkk. zwischen Säuren und Basen verglichen werden und durch geeignete Versuchsbedingungen kann nachgewiesen werden, daß auch bei saurem Boden, soweit die Bodenacidität hierbei in Frage kommt, die Umsetzungen nach chemischen Äquivalenten vor sich gehen. Es ist daher als Ursache der Bodenacidität zweifellos die Ggw. wirklicher Säuren anzusehen. Bei den vielen Möglichkeiten der B. saurer Substanzen in den Böden der humiden Regionen würde deren Nichtb. schwer zu erklären sein. In den trockneren Böden sind es kaolinartige und andere Silicate, welche hauptsächlich die Bodenacidität verursachen. Auch die saure Rk. der Humusböden ist chemischer Natur und nicht bedingt durch den kristalloiden oder kolloiden Zustand der Humussubstanz. (Journ. Physical Chem. 20. 457—84. Juni 1916. Wisconsin Exper.-Station Univ.) BERJU.

Viktor Engelhardt, *Über das Eindringen des Bodenfrostes in den Erdboden*. Die Wärmeleitfähigkeit des Erdbodens wird weitaus in erster Linie durch seinen W.-Gehalt bestimmt. Hoher W.-Gehalt, große Leitfähigkeit, kleine Temperaturgradienten nach der Tiefe. Bei der Stelle 0° zeigt die Häufigkeitskurve der Bodentemp. ein stark hervortretendes Maximum. Die Abkühlung, sowie die Erwärmung werden durch den Gefrier- und Schmelzprozeß bei 0° verzögert (latente Schmelzwärme). Die mittlere Eindringungsgeschwindigkeit des Frostes in den Boden beträgt in 2—5 cm Tiefe 0,6 cm/sec und sinkt in der Schicht zwischen 50—100 cm auf 0,1 cm/sec. Es wird auch hier gezeigt, daß die Bodenfeuchtigkeit der ausschlaggebende Faktor ist. Der Vergleich der Beobachtungsergebnisse mit der STEFANSchen Gleichung $h^2 = \frac{2k}{\lambda\sigma} T$ (h = Frosttiefe, k = Wärmeleitkoeffizient, λ = latente Schmelzwärme, σ = D. des Eises, T = Prod. aus der Zeit u. der Mitteltemp. in dem betrachteten Zeitraum) ergibt für $\frac{h^2}{T}$ einen ziemlich konstanten Wert, der um 3,8 herum schwankt. Plausible Werte, für k , λ , σ eingeführt, ergeben dann unabhängig für die rechte Seite der Gleichung $\frac{2k}{\lambda\sigma} = 3,5$, so daß diese Form der STEFANSchen Gleichung für die Eisbildung den Beobachtungen über den Bodenfrost bereits mit genügender Genauigkeit entspricht. Eine weitere Berücksichtigung des Temperaturverlaufes an der Oberfläche erscheint nicht nötig, da die Größe des Korrektionsgliedes innerhalb der durch die sonstigen Näherungen hervorgebrachten Fehlergrenzen liegt. (Meteorol. Ztschr. 37. 305—12.) CONRAD.*

Friebe, *Einfluß der Saatzeit auf den Proteingehalt der Gerstenkörner unter besonderer Berücksichtigung der Eignung der Gerste zu Brauzwecken*. Vf. prüfte durch exakte Anbauverss. und mechanische und chemische Unterss. der Ernteergebnisse den Einfluß der Saatzeit auf den Proteingehalt und die Kornqualität der Gerste. Die Unters. ergab, daß die Gerste sich um so besser für Brauzwecke eignet, je

früher deren Einsaat erfolgt. Je kürzer die Vegetationszeit ist, desto geringer ist der Kornertrag, desto schlechter die äußere Kornqualität (Vollbauchigkeit), und desto höher der Proteingehalt der Gerstenkörner. Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten gelten für alle Gerstenarten. (Landw. Ztg. 70. 296—307. 1/8. und 15/8. Baumgarten-Ohlau.)
BERJU.

Arthur D. Borden, *Eine biologische Studie der roten Dattelpalm-Schildlaus Phoenicoccus Marlati*. Zur Vernichtung dieses Insektes wird Bespaltung unter starkem Druck mit einem Gemisch von 1 Teile Kresol, 4 Teilen destilliertem Kerosen und 50 Teilen Wasser empfohlen. Infizierte Sprößlinge werden 15 Minuten lang in obige Lsg. getaucht und dies nach 24 Stdn. wiederholt. (Journ. Agricult. Research 21. 659—67. 1/8. Bureau of Entomology.)
BERJU.

B. Scherpe, *Die Aufgaben der Chemie im Pflanzenschutz*. Kritische Besprechung der wichtigsten neueren Arbeiten über die Beziehungen der chemischen Bodeneigenschaften zum Pflanzenwachstum und die wahrscheinliche Entstehung einiger Pflanzenkrankheiten infolge chemischer Umsetzungen im Boden mit künstlichen Düngemitteln. Hiermit werden wertvolle Anregungen für neue Unterss. auf diesem Gebiete verknüpft. Zur wirksameren Bekämpfung der durch parasitäre Einw. und Infektion auftretenden Pflanzenkrankheiten wird eine ausgedehntere Kontrolle der Pflanzenschutzmittel des Handels und ein eingehendes Studium der chemischen Einw. der Schutzmittels auf die Pflanzenschädlinge empfohlen. (Landw. Ztg. 70. 281—96. 1/8. und 15/8. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst. für Land- und Forst-wirtschaft.)
BERJU.

F. Bibliographie.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. ABDEH-ALDEN. (In 12 Abteilungen.) Lieferung 25. 26. 29. Berlin-Wien 1921. gr. 8. Mit Figuren.

Liefg. 25 (Abteil. I, Teil 3): HERZIG u. LIEB, Mikro- u. Makrobestimmung der Methyl- und Methylimidgruppen. — WOHACK, Die maßanalytische Mikro-methoxybestimmung. — SIMONIS, Qualitative u. quantitative Bestimmungen der Acetylgruppen. — BIEHRINGER, Maßanalyse. Mark 24.

Liefg. 26 (Abteil. I, Teil 8): SCHULZ, Darstellung von Blutfarbstoffen. — KÜSTER, Die eisenhaltige Komponente des Blutfarbstoffes, ihr Nachweis und ihre Derivate. — Studien auf dem Gebiete der Porphyrine. — Der Abbau des Hämatins und der Porphyrine u. die Synthese der Spaltungsprodukte. — Synthesen mehrkerniger Pyrrolderivate u. die Konstitution des Hämins. — Gallenfarbstoffe und Abbauprodukte des Bilirubins. Mark 27.

Liefg. 29 (Abteil. IV, Teil 9): HASELHOF, Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der Nahrungsmittel der Tiere. — v. GRÖER, Methodik des Ernährungssystems von v. PIQUET. — ARON und GRALKA, Systemat. Fütterungsversuche mit künstlich zusammengesetzten Nährstoffgemischen. Mark 30.

Holmes, A., The nomenclature of Petrology, with references to selected literature. New York 1921. 8. (Doll. 3,50.)

Kossel, W., Valenzkräfte u. Röntgenspektren. Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms. Berlin 1921. 8. 70 SS. mit 11 Abbildungen. Mark 12.

Küster, E., Anleitung zur Kultur der Mikroorganismen. Für den Gebrauch in zoologischen, botanischen, medizinischen u. landwirtschaftlichen Laboratorien. 3. vermehrte Auflage. Leipzig 1921. gr. 8. VII und 233 SS. mit 28 Abbildungen. Mark 44,40.

Launay, L. de, Géologie de la France. Paris. 8. av. 8 cartes en couleur. (Fr. 40.)

Leuchs, K., Geologischer Führer durch die Kalkalpen vom Bodensee bis Salzburg

- und ihr Vorland. Überblick über Entstehungsgeschichte u. Bau des Gebietes. München 1921. kl. 8. 144 SS. mit 60 Abbildungen. Mark 12.
- Loewenthal, R.**, Handbuch der Färberei der Spinnfasern. Deutsche Ausgabe des englischen Handbuchs der Färberei von E. KNECHT, CHR. RAWSON und R. LOEWENTHAL. 3. umgearbeitete Auflage. Band 1. Berlin 1921. gr. 8. XII u. 788 SS. mit 88 Abbildungen. Mark 95.
- Band 2, Schluß des Werkes, wird im Laufe des Jahres erscheinen.
- Lunge-Berl**, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 6. umgearbeitete Auflage, herausgegeben von E. Berl. Berlin 1919. 12. XVI und 334 SS. mit 16 Figg. u. 1 Gasreduktionstafel. Gebunden. Mark 64.
- Mann, H.**, Die moderne Parfümerie. Eine Anweisung u. Sammlung von Vorschriften zur Herstellung sämtlicher Parfümerien u. Kosmetica unter besonderer Berücksichtigung der künstlichen Riechstoffe nebst einem Anhang über die Parfümierung der Toiletteseifen. 3. vermehrte Auflage. 3. Manuldruckausgabe (1912). Augsburg 1921. gr. 8. VIII u. 609 SS. Halbleinenband. Mark 80.
- Maxstedt, E.**, Ammonia and the nitrides with special reference to their synthesis. Philadelphia 1921. 8. (Doll. 2.)
- Millikan, R. A.**, The Electron. Its isolation and measurement and the determination of some of its properties. 5. Impression. Chicago, Ill. (1917.) 8. XII a. 268 pg. w. 33 figures. cloth. (11 s. 6 d.)
- Müller, Erich**, Die Elektrometrische Maßanalyse. Dresden 1921. gr. 8. VII u. 110 SS. mit 19 Abbildungen u. 6 Schaltungsskizzen. Mark 30.
- Munby, B.**, Laboratories, their planning and fittings. London 1921. 8. (25 s.)
- Murke, F.**, Condensed description of the manufacture of beet sugar. New York 1921. 8. (Doll. 2,50.)
- Museum, Deutsches**, von Meisterwerken der Naturwissenschaft u. Technik. Führer durch die Sammlungen der Abteilung I. 56.—60. Tausend. München 1921. 4. 165 SS. mit Abbildungen. Mark 8.
- Ohlmüller, W.**, und **Spitta, O.**, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Ein Leitfaden für die Praxis u. zum Gebrauch im Laboratorium. 4. neubearbeitete Auflage. Berlin 1921. gr. 8. XV u. 382 SS. mit 6 zum Teil farbigen Tafeln u. 96 Textfigg. Mark 88.
- Penzer, N. M.**, The Tin resources of the British Empire. London 1921. 8. (15 s.)
- Pick, S.**, Die Alkalien. Darstellung der Fabrikation der gebräuchlichen Kali- und Natronverbindungen, der Soda, Pottasche, des Salzes, Salpeters, Glaubersalzes, Wasserglases, Chromkalis, Blutlaugensalzes, Weinstein, Laugensteins usw., deren Anwendung u. Prüfung. 3. verbesserte Auflage von M. Bottler. Wien (Chem.-techn. Bibl., Band 28) 1921. 8. 430 SS. mit 57 Abbildungen. Mark 23.
- Reed, C.**, The Geology of the British Empire. London 1921. 8. (40 s.)
- Rosenbusch.** — **Wülfing**, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Band I. Hälfte 1: Untersuchungsmethoden: Lieferung 1. Stuttgart 1921. Lex. 8. 252 SS. mit 191 Figg. u. 1 farbigen Tafel. Mark 80.
- Schimank, H.**, Gespräch über die Atomtheorie. Eine allgemein-verständliche Einführung in die Fragen der modernen Atomphysik. Berlin 1921. 8. 64 SS. Mark 6.
- Schmid, Rud.**, Das Atom — ein räumliches Planetensystem. Wien 1921. gr. 8. II u. 64 SS. mit 12 Abbildungen. Mark 10.
- Städeler, K.**, und **Kolbe, H.**, Leitfaden für die qualitative chemische Analyse. Neu bearbeitet von H. Abeljanz. 15. verbesserte Auflage. Zürich 1921. 8. 157 SS. Mark 60.