Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I. Nr. 7. 17. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Pollak, *Josef Herzig.* Nachruf auf den am 4. Juli 1925 verstorbenen bedeutenden Forscher, Professor der pharmazeut. Chemie an der Universität Wien, nebst Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** Abt. A. 55—75. 1925. Wien.) LINDENBAUM.

René Hazard, *Prof. Albert Richaud.* Nachruf auf den am 1. September verstorbenen Pariser Pharmaceuten u. Hygieniker. (Bull. Sciences Pharmacol. **32.** 588—91. 1925.) SPIEGEL.

Rita Brunetti, *Wirkung der chemischen Bindung auf die Energie des intraatomaren Niveaus.* Vf. stützt sich in ihrer rein mathemat. Arbeit auf folgende Tatsachen. Wenn ein Element molekular gebunden ist, so erfährt die Absorptionsdiskontinuität bei hoher Freqnenz eine Verschiebung nach dem kurzwelligen Teil. Auf Grund von Ergebnissen, die mit Verbb. gemacht wurden, in denen Cl, J u. S in verschiedener Valenz vorkamen, schloß man, daß die Valenz in irgend einem Zusammenhang mit dem Phänomen stünde. Ferner haben die Beobachtungen über Verbb. des P u. K u. über die allotropen Formen des P u. S die Aufmerksamkeit auf die Struktur des Mol. u. des Krystalls gelenkt, an dem das betreffende Element beteiligt ist. Vf. zeigt nun, daß man die beiden bis jetzt recht unsicheren Auslegungen dieses Phänomens durch eine rein theoret. empirische Beschreibung des Mechanismus klarer gestalten kann, wenigstens so weit es sich um polare Verbb. handelt. Nur muß man auch der verschiedenen Funktion dabei Rechnung tragen, welche die verschiedenen Teile der Feinstruktur besitzen, die man am Rande der Absorptionsdiskontinuität bei hoher Frequenz findet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6.] **2.** 323—28. 1925.) GOTTFRIED.

Maurice Prud'homme, *Über die absoluten kritischen Temperaturen.* Vf. versucht, Beziehungen zwischen den krit. Tempp. einiger Verbb. u. denen ihrer Bestandteile sowie analog gebauter Verbb. festzustellen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37.** 1330—40. 1925.) BIKERMAN.

Eugen Rabinowitsch, *Über die Additivität der Molekularvolumina flüchtiger anorganischer Verbindungen.* (Vgl. PANETH u. RABINOWITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1138, 2446; C. **1925.** II. 1947; **1926.** I. 853). Auf Grund früher (l. c.) gefundener Gesetzmäßigkeiten werden die Kpp. der *Tetrahalogenide* von *Si*, *Ge* u. *Sn* ber. u. in einer Tab. zusammengestellt. Bei den schweren Verbb. ist die Übereinstimmung schlechter als bei leichten, doch übersteigt der Fehler nirgends 5%. — Da die FF. u. Kpp. keine additiven Größen sind, sondern noch von der Form des Mol. abhängen, ist in den meisten Fällen die Berechnung viel komplizierter. — Da die *Molekularvolumina* u. die damit zusammenhängenden Größen, wie Brechungsindex usw. im organ. Gebiet als additive Eigenschaften bekannt sind, die nur in 2. Reihe von der Struktur des Mol. beeinflußt werden, versucht Vf., auch die anorgan. Verbb. auf eine ähnliche Gesetzmäßigkeit zu prüfen u. die Molekularvolumina der Verbb. aus den *Atomvolumina* der *Edelgase* zu berechnen. — Außer diesem rein theoret. Wege kann auch ein mehr empir. gewählt u. die von KOPP u. a. durch Probieren gewonnenen Atomvolumina, welche die verschiedenen Elemente in organ. Verbb. besitzen, verwertet werden. Man kann vermuten, daß die Atom-

volumina aller Elemente einer u. derselben Periode, wenigstens soweit sie vor einem Edelgas stehen, in organ. Verbb. dieselben sind, u. zwar gleich 5,5 in der ersten etc. (s. u.). Von geringen Abweichungen abgesehen, lassen sich also die *Molekularvolumina der organ. Verbb.*, soweit sie von Kopp u. a. unters. worden sind, additiv aus den 5 charakterist. Periodenkonstanten berechnen. Ein Vergleich dieser mit den Atomvolumina der die Periode abschließenden Edelgase zeigt, daß die beiden Zahlenreihen miteinander in einer gesetzmäßigen Beziehung stehen, nur das He fällt vollkommen aus. Es gilt also einfach: Atomvolumen eines Elementes in organ. Verb. gleich dem Atomvol. des entsprechenden Edelgases minus 5,5. — Eine Zusammenstellung der berechneten u. beobachteten *Molekularvolumina flüchtiger anorg. Verbb.* (vgl. Tab. im Original) zeigt: Die Atomvolumina aller zu einer u. derselben Periode gehörigen Elemente sind in flüchtigen anorgan. Verbb. in erster Näherung einander gleich, u. betragen 5,5 ccm in der 1., 11 ccm in der 2., 23 ccm in der 3., 28 ccm in der 4. u. 37,5 ccm in der 5. Periode. Der Gang, den diese charakterist. Konstanten in ihrer Abhängigkeit von der Perioden-Nr. aufweisen, ist derselbe, der aus einer Reihe anderer physikal. Konstanten der Edelgase u. der flüchtigen Verbb. bekannt ist; von den Atomvolumina der entsprechenden Edelgase unterscheiden sie sich um den konstanten Betrag 5,5 ccm. Die Abweichungen, die bei dieser Art der Berechnung zwischen den berechneten u. beobachteten Werten auftreten, sind in der Mehrzahl verhältnismäßig gering; die berechneten sind meist zu klein. — Eine Reihe von Verbb. liefert sehr stark von der Theorie abweichende Werte. Der Anschluß an die Theorie ist also keine Selbstverständlichkeit. Abweichungen zeigen PH_3, OH_2, SO_3, in geringerem Maße NH_3, HF, H_2, N_2, O_2, F_2, CO. Jedenfalls scheint die Additivität bei einer großen anorg. Verbindungsreihe ungefähr im selben Grade vorhanden zu sein, wie bei den organ. Verbb., besonders wenn man unter den letzteren nicht nur die ausschließlich aus C, O u. H gebauten berücksichtigt; sie gestattet, die Molekularvolumina von ca. 50 anorg. Verbb. aus den Atomvolumina der Edelgase mit Hilfe einer einzigen empir. Konstante (5,5) zu berechnen. — Bewiesen wird durch die aufgestellte Gesetzmäßigkeit nur die Einheitlichkeit u. Zusammengehörigkeit einer Klasse von Verbb., sowie die Tatsache, daß die Änderung gewisser Eigenschaften in dieser Verbindungsklasse beim Übergang von einer Periode zur nächsten parallel der Änderung derselben Eigenschaft in der Reihe der Edelgase verläuft. Unmittelbar gegeben ist also die Abhängigkeit von der Periodennummer; mit den Atomvolumina der Edelgase ergibt sich eine Parallelität, aber keine Identität. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2790—98. 1925.) Busch.

Wilhelm Biltz, *Über Molekular- und Atomvolumina.* VIII. *Die Volumina der Metaheulandite. Nach Versuchen von* **Franz Specht**. (VII. vgl. S. 567.) Die D. frischen Heulandits wurde mit Hg u. Petroleum als Sperrfl. bestimmt u. in guter Übereinstimmung mit früheren Werten zu 2,186—2,21 gefunden. — Bei der Entwässerung von Heulandit bleibt das Mol.-Vol. bis zu einem Gehalt von 3 Mol. H_2O unverändert. Bei einem W.-Verlust von mehr als 3 Mol. sinkt das Mol.-Vol. zunächst langsam u. dann schnell, wobei sich zugleich auch das Aussehen der Proben änderte. Dadurch ergibt sich, daß zeolith. W. ein solches ist, dessen Eintritt keine Gitteraufweitung bedingt u. dessen Abgabe das Krystallgitter räumlich unverändert läßt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 10—19. 1925.) Gottfried.

Erwin Birk und **Wilhelm Biltz**, *Über Molekular- und Atomvolumina.* IX. *Isomere Chromchloridhydrate und Chromchlorürhexahydrat.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die drei Hexahydrate des Chromichlorids $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2\,H_2O$ (I), $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (II) u. $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ (III) werden dargestellt u. ihre Mol.-Volumina bestimmt. Die gefundenen Werte sind für I 145,2, II 148,1, III 151,4, unterscheiden sich sich somit um je 2%. Beim Vergleich der Beständigkeit mit dem Mol.-Vol. ergibt

sich, daß die isomere Verb. um so dichter ist, je größer ihre Beständigkeit ist. — Zum Vergleich der gefundenen Mol.-Volumina der drei *Hexahydrate des Chromichlorids* mit dem Mol.-Vol. des *Chromochloridhexahydrates* wurde letzteres dargestellt (über Darst. vgl. Original) u. dessen Mol.-Vol. bestimmt u. zu 129,6 gefunden. Es deckt sich also mit keinem der drei Hexahydrate vom Chlorid des Cr^{III}. Dagegen ist für das Hydratwasser des Chromochloridhexahydrates die erweiterte Koppsche Regel erfüllt. Die Differenz seines Mol.-Vol. von dem des $CrCl_2$ gibt für 1 Mol. W. das Vol. von 14,5 u. kommt damit dem Nullpunktsvolumen des W. hinreichend nahe. Da dies Vol. nahe mit dem Vol., das vom W. des Chromichloridhydrates I übereinstimmt, so glauben Vff. auf Grund dieser Analogie dem Chromochloridhexahydrat die Formel $[CrCl_2(H_2O)_4]2H_2O$ geben zu können. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 20—25. 1925. Hannover.) Gottfried.

D. Reichinstein, *Die Grundlagen der statischen und der dynamischen Verdrängungstheorie.* Überlegungen allgemeiner Art, von deren Ergebnissen folgendes hervorgehoben sei: 1. Die Summe der Gleichgewichtskonzz. im Adsorptionsraum bleibt konstant, was die Änderung der Konz. des Adsorbens im Adsorptionsraume bei jeder Änderung der Konz. eines zur Adsorption gelangenden Stoffes im Außenraume bedingt; das ist damit gleichbedeutend, daß die Dicke des Adsorptionsraumes abnimmt, wenn die Konz. des Fremdstoffes im Außenraum steigt. 2. Bei der Diffusion eines Gases oder einer Fl. in einen festen Körper nimmt der Diffusionskoeffizient mit der Zeit stark ab; der Diffusionsvorgang kommt prakt. zum Stillstand, ehe das wahre Gleichgewicht erreicht ist; dieser Stillstand täuscht ein Adsorptionsgleichgewicht vor. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 593—613. 1925. Podébrady bei Prag, Ukrain. landwirt. Akad.) Bikerman.

P. W. Bridgman, *Linearkompressibilität von vierzehn natürlichen Krystallen.* (Vgl. S. 296.) Es werden die Linearkompressibilität von Krystallen aller Systeme bei 30° u. 75° bei Drucken von 0—12000 kg/cm² angegeben. Von den nicht regulären Krystallen wurde sie in verschiedenen Richtungen bestimmt. Für alle außer *Quarz* kann die Beziehung von Länge zu Druck durch eine quadrat. Gleichung dargestellt werden. Quarz zeigt eine deutliche Abweichung davon. Der krystallisierte Quarz ist stärker komprimierbar als Quarzglas, bei hohen Drucken erst wird das Verhältnis umgekehrt. Bei 30° u. über 9000 kg/cm² zeigen *Silberglanz* u. *Zinkblende* eine wahrscheinlich polymorphe Umwandlung. (Amer. Journ. Science, Silliman [5.] **10**. 483—98. 1925. Cambridge, Mass. Univ.) Enszlin.

P. Terpstra, *Bemerkung über das Wachstum der Krystalle.* Vf. zeigt an einem Analogiefall (kugelförmiger Kondensator), daß Valeton (Ztschr. f. Krystallogr. **60**. 1; C. **1924**. II. 1678) zu Unrecht aus seiner Formel die „Krystallisationshofbildung" abzuleiten versucht. Ebensowenig wie bei dem elektr. Kondensator die Rede von einem „Hof" ist, kann diese Erscheinung beim wachsenden Krystall auftreten. Das Mißverständnis liegt in einer Größe A, die durch Valeton irrtümlicherweise behandelt wird, als ob ihre Dimension $[l]^2$ wäre. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 776—78. 1925.) K. Wolf.

F. Zambonini und **R. G. Levi**, *Untersuchungen über den Isomorphismus der Molybdate der seltenen Erden mit denen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleies.* III. (II. vgl. S. 1357) Auswertung der in der Arbeit II aufgeführten Tabellen über die röntgenograph. Strukturanalyse. Es ergibt sich daraus, daß $CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $BaMoO_4$ u. $PbMoO_4$ dieselbe krystalline Struktur besitzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6]. **2**. 303—05. 1925.) Gottfried.

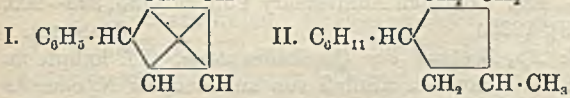
N. Puschin und **F. Wilowitsch**, *Zustandsdiagramme binärer Systeme, die als eine Komponente Benzoesäure enthalten.* Die Zustandsdiagramme von 8 binären Systemen, die einerseits aus *Benzoesäure*, andrerseits aus *Naphthalin-*, *p-Phenylen-*

diamin, Diphenylamin, Harnstoff, Acetanilid, Benzanilid, Äthylurethan u. *Resorcin* zusammengesetzt sind, wurden untersucht. Die Unters. wurde nach der therm. Analyse ausgeführt u. dabei für jede Mischung die vollständige Abkühlungskurve u. die Dauer der eutekt. Krystallisation best. — Die Benzoesäure bildet mit Naphthalin feste Lsgg. mit einer Maximalkonz. von 30 Mol.-% Benzoesäure. — Mit p-Phenylendiamin bildet die Benzoesäure eine bestimmte Verb. äquimolekularer Zus.: $p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2$, $C_6H_5 \cdot COOH$; eine Verb., in der einem Mol. p-Phenylendiamin 2 Moll. Benzoesäure entsprechen würden, weist das Diagramm nicht auf. — Mit den übrigen 6 Verbb. gibt Benzoesäure weder Verbb. noch feste Lsgg. u. bildet im krystallisierten Zustande nur mechan. Mischungen. — Der äußeren Form nach sind alle 6 Diagramme einander ähnlich; jedes besteht aus 2 Ästen, die sich im eutekt. Punkt schneiden, der folgenden Koordinaten entspricht: Benzoesäure-Diphenylamin ca. 90 Mol.-% Diphenylamin u. 50°; Benzoesäure-Harnstoff 50 Mol.-% Harnstoff u. u. 78°; Benzoesäure-Acetanilid 60 Mol.-% Acetanilid u. 76°; Benzoesäure-Benzanilid 25 Mol.-% Benzanilid u. 109°; Benzoesäure-Urethan 75 Mol.-% Urethan u. 31°; Benzoesäure-Resorcin 60 Mol.-% Resorcin u. 86°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2864—68. 1925. Zagreb, Univ.) Busch.

H. Remy und **H. Gönningen**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Kontaktsubstanzen. III. Die katalytische Wirksamkeit der bei Zimmertemperatur unwirksamen Metalle und binären Legierungen aus der 8. Gruppe des periodischen Systems bei erhöhter Temperatur gegenüber Knallgas.* (II. vgl. S. 577). Vff. untersuchen die Metalle der Eisengruppe sowie von den Pt-Metallen das *Ru*, ferner die Legierungen *Rh* | *Co*, *Os* | *Fe*, *Os* | *Co*, *Os* | *Ni*, *Ru* | *Fe*, *Ru* | *Co*, *Ru* | *Ni*, *Fe* | *Co*, *Fe* | *Ni* u. *Co* | *Ni*, die sich bei Zimmertemp. Knallgas gegenüber katalyt. als unwirksam erwiesen hatten, in der Art, daß sie bei den genannten Metallen u. Legierungen die Tempp. bestimmten, bei denen die Knallgaskatalyse unter ihrer Wrkg. eintritt. Da die von den Vff. früher angegebene „Bläschenzählmethode" wegen der oft nahe beieinanderliegenden Reaktionstempp. versagt, haben Vff. ein neues Verf. ausgearbeitet. Dies beruht darauf, daß die bei zeitlich gleichmäßiger Temp.-Erhöhung eintretende regelmäßige Vol.-Zunahme einer abgeschlossenen Menge Knallgas, worin sich der Katalysator befindet, u. ebenso die bei Beginn der Katalyse einsetzende u. mit fortgesetzt gleichmäßig gesteigerter Temp. gleichfalls regelmäßig zunehmende Kontraktion gemessen u. als Funktionen der Temp. in ein Koordinatensystem eingetragen werden. Der Schnittpunkt der Dilatationskurve u. Kontraktionskurve gibt den Einsatzpunkt der Katalyse scharf an. — Untersucht wurden wiederum die Metalle u. Legierungen nach Wasserstoff- u. Sauerstoffvorbeladung reinem, u. soweit experimentell möglich, auch verdünntem Knallgas gegenüber. Bei den Verss. mit H_2-Vorbeladung ergab sich, daß sich die Ni-Legierungen durch besonders hohe katalyt. Wirksamkeit auszeichnen mit alleiniger Ausnahme der Legierung des Ni mit dem Fe. Unter den reinen Metallen der Eisengruppe erwies sich ebenfalls das *Ni* als das katalyt. bei weitem wirksamste. Auch bei Sauerstoffvorbeladung ist von den reinen Metallen der Eisengruppe das Ni katalyt. bei weitem am wirksamsten. Im allgemeinen jedoch sind die katalyt. Wirksamkeiten der reinen Metalle durch die O_2-Vorbeladung wesentlich herabgesetzt. Die katalyt. Wirksamkeit einiger Legierungen ist dagegen erhöht worden u. zwar ist dies vor allem bei *Fe-Legierungen* geschehen. Allgemein tritt nicht durchweg in den Legierungen der maßgebende Einfluß des Fe oder des Ni derartig hervor, wie es bei den bereits bei Zimmertemp. wirksamen Legierungen der Fall ist. — Verdünntem Knallgas gegenüber konnten nur untersucht werden Rh | Co, Os | Fe, Os | Co, Os | Ni, Ru | Fe, Ru | Co u. Ru | Ni; bei den übrigen Legierungen u. den Metallen lag die Reaktionstemp. so hoch, daß die Vol.-Verringerung infolge H_2O-Bildung gegenüber der Ausdehnung infolge Temp.-Erhöhung

nicht mehr genügend in Erscheinung trat. — Bei der Unters. der katalyt. Wirksamkeit der Metalle ergab sich, daß die aus den betr. Oxyden dargestellten Metalle wirksamer waren als die aus den Chloriden dargestellten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 283—96. 1925. Hamburg.) Gottfried.

N. Zelinsky, *Katalyse und Formänderung der Molekeln.* (Experimentell bearbeitet mit **I. N. Titz**.) Im allgemeinen neigt man zu der Ansicht, daß bei katalyt. Rkk. die B. von Zwischenprodd. mit vorübergehender Beteiligung des Katalysators eine wichtige Rolle spielt, obwohl in vielen Fällen, besonders bei den eigentlichen Kontaktrkk., eine solche Annahme unzulässig erscheint. Abweichend davon hat Raschig (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1748. 2083 [1906]) die Anschauung vertreten, daß katalyt. Erscheinungen durch Formänderungen der Moll. hervorgerufen werden. Ähnliche Gedanken hat schon 20 Jahre früher Mendelejew ausgesprochen. Vor kurzem hat Bodenstein (Liebigs Ann. **440**. 177; C. **1925**. I. 465) die Wrkg. eines Zwischenprod. bei der B. von W. aus H u. O in Ggw. von Pt verneint u. die Ansicht geäußert, daß die vom Pt adsorbierten H-Moll. eine Deformation erleiden. Auch Vf. ist auf Grund seiner Unterss. über Dehydrogenisations- bezw. Hydrogenisationskatalyse unter dem Einfluß fein verteilter Metalle zu der Überzeugung gelangt, daß hier nicht die Zwischenformen der Metall-H-Verbb. die Hauptrolle spielen, sondern die Dispersionsstufe des Katalysators mit seiner erhöhten Oberflächenenergie, welch letztere Änderungen in den Bewegungen der Moll. u. Atome u. damit eine Deformation der Moll. bewirkt. Die Form der Moll. ist für den Verlauf katalyt. Prozesse von größter Bedeutung; nur das cyclo-Hexan u. seine Derivv., nicht andere Polymethylenringe, sind der Dehydrierung fähig. Molekulare Veränderungen unter dem Einfluß von Metallen hat Vf. schon früher beobachtet, so die Umwandlung des α-Pinens in i-Pinen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2782 [1911]) u. in Dihydropinen + Cymol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 864; C. **1925**. II. 172). Die vorliegende Unters. betrifft Systeme, welche gleichzeitig zwei Ringformen angehören. *cyclo-Hexyl-cyclo-pentan*, $C_6H_{11}\cdot C_5H_9$, liefert bei der Dehydrierung einen KW-stoff $C_{11}H_{10}$, der jedoch bei seinem völlig gesätt. Charakter kein Phenyl-cyclo-pentadien sein kann. Der Fünfring muß eine tiefgreifende Deformation erfahren haben, vielleicht entsprechend Formel I. Die Dehydrierung erstreckt sich also auf beide Kerne, das zu erwartende *Phenyl-cyclo-pentan*, $C_6H_5\cdot C_5H_9$, entsteht nicht. Letzteres wurde besonders dargestellt u. kann auf keine Weise dehydriert werden, woraus folgt, daß der cyclo-Pentanring, wenn er dehydriert werden soll, nicht mit C_6H_5, sondern mit C_6H_{11} kombiniert sein muß (konjugierte Dehydrogenisation). — Überraschend verläuft die Dehydrierung des



1-cyclo-Hexyl-3-methyl-cyclo-pentans (II.), nämlich unter B. von *Diphenyl*, also gleichzeitigem Übergang des a. in das s. System. Hier liegt ein typ. Beispiel der Formänderung eines Mol. durch bloße Kontaktwrkg. vor.

Versuche. *1-cyclo-Hexyl-cyclo-pentanol-(1)*. Aus cyclo-Pentanon u. cyclo-Hexyl-MgBr. Kp.$_{10}$ 115—118°. — *cyclo-Hexyl-cyclo-pentan*, $C_{11}H_{20}$. Aus dem vorigen: 1. mit sd. wss. Oxalsäure oder mit $KHSO_4$, darauf Hydrierung des ungesätt. KW-stoffs (Kp. 226—228°) über Pd-Asbest bei 160°; 2. einfacher durch Red. mit gesätt. Eg.-HJ, darauf Erwärmen mit Zn-Staub. Kp. 225—227°, D.$^{21}_4$ 0,8813, n_D^{21} = 1,4767. — *KW-stoff $C_{11}H_{10}$* (I.). Aus dem vorigen durch Leiten erst über 30%ig. Pd-, dann über Pt-Asbest (letzterer ist wirksamer) bei 300—305° oder auch gleich über Pd- bezw. Pt-Holzkohle, die noch energischer wirkt. Der feste Anteil des Katalysats liefert Krystalle aus A., Kp.248—249°, F. 69,4°, nicht sublimierbar, passiv gegen Br, $KMnO_4$, K in sd. Bzl., gibt keine Pikrinsäureverb. Der fl. Anteil

des Katalysats (Kp. ca. 225°) ist ein äquimolekulares Gemisch des vorigen mit I. — *1-Phenyl-cyclo-pentanol-(1)*, $C_{11}H_{14}O$. Aus cyclo-Pentanon u. C_6H_5MgBr. Kp.$_{18}$ 132 bis 133°, D.$^{19}_4$ 1,0609, n_D^{19} = 1,5472. — *Phenyl-cyclo-pentan*, $C_{11}H_{14}$. Aus dem vorigen mit Eg.-HJ + Zn-Staub, dann Dampfdest. Kp. 215—217°, D.$^{19}_4$ 0,9503, n_D^{19} = 1,5305, von gesätt. Charakter. — *1-cyclo-Hexyl-3-methyl-cyclo-pentanol-(1)*. Aus 1-Methyl-cyclo-pentanon-(3) u. cyclo-Hexyl-MgBr. Kp.$_{15}$ ca. 125°. — *1-cyclo-Hexyl-3-methyl-cyclo-pentan*, $C_{12}H_{22}$ (II.), Kp. 231—233°, D.$^{17}_4$ 0,8902, n_D^{17} = 1,4787. Wie oben. Dehydrierung am schnellsten mit Pt-Kohle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2755—63. 1925. Moskau, Univ.) Lindenbaum.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Sommerfeld, *Über die letzten Fortschritte der Atomphysik.* Vf. gibt einen Überblick über den Stand der modernen Theorie über die Struktur der Atome u. die Natur der Strahlungsvorgänge. Es werden vor allem die neueren Ergebnisse auf diesem Gebiet behandelt, so vor allem die Stonerschen Ansichten über die Verteilung der Quantenbahnen in den einzelnen Atomen. Weiterhin wird über die Fortschritte in der Entwirrung der komplizierteren Spektren berichtet u. die noch ungeklärte Frage über die Diskrepanz zwischen der wellentheoret. u. der quantentheoret. Auffassung des Lichtes erörtert. (Scientia **1926**. 9—18. München, Univ.) Frankenburger.

F. W. Aston, *Atome und Röntgenstrahlen.* Gemeinverständliche zusammenfassende Darst. der modernen Atomtheorie, Isotopenlehre u. Ionisation, Atomumwandlungen — die B. von *Au* aus *Hg* sieht Vf. nicht als Atomumwandlung an, sondern Vf. glaubt, daß das Au von vornherein im Hg war, — u. Energie des Atoms. (Nature **116**. 902—04. 1925.) Josephy.

Lucy Mensing, *Zur Störungsmechanik der Molekülmodelle.* Für eine spezielle Klasse von zweiatomigen Moll. wird gezeigt, daß im allgemeinen der Elektronenimpuls im Mittel in die Richtung der Kernverbindungslinie fällt. Aus den mathemat. Ausführungen geht des weiteren hervor, daß es keine Quantenlsgg. gibt, denen schiefe Impulse entsprechen. (Ztschr. f. Physik **34**. 602—10. 1925. Hamburg, Univ.) K. Wolf.

H. B. Dorgelo, *Die Lebensdauer der metastabilen s_3- und s_5-Zustände von Neon.* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 779—86. 1925. — C. **1926**. I. 303.) K. Wolf.

Hazime Ikeuti, *Notiz über die Bestimmung der Zerfallskonstante von Aktinium A.* Die *Zerfallskonstante von Aktinium A* wird aus der Zahl der vom Präparat in gewissen Intervallen ausgesandten α-Strahlen zu 474 sec.$^{-1}$ bestimmt; das entspricht einer Halbwertszeit von ca. $^1/_{700}$ sec. (Nagaoka Anniversary Volume **1925**. 295—300. Japan. Journ. of Physics **4** [13]. 1925.) Hantke.

S. Loria, *Der metastabile $2p_3$-Zustand der Quecksilberatome.* Vf. knüpft an seine Beobachtungen über den verstärkenden Einfluß von anwesendem N_2 oder Ar auf die Fluorescenzstrahlung von Tl-Dampf an, welche durch Stöße zweiter Art (Zusammenstöße der Tl-Atome mit zur Resonanzstrahlung angeregten Hg-Atomen) auftritt. Der Einfluß des anwesenden N_2 bezw. Ar beruht offenbar darin, daß nach deren Zusammenstoß mit den angeregten Hg-Atomen letztere in den „metastabilen" $2p_3$-Zustand übergehen, der eine bedeutend höhere Lebensdauer als der vorherige angeregte $2p_2$-Zustand hat, was zu einer Erhöhung der Zahl wirksamer Zusammenstöße zweiter Art mit Tl-Atomen führt. Eine einfache quantitative Betrachtung führt zu Werten der „mittleren Lebensdauer" des $2p_3$-Zustandes der *Hg-Atome.* Dieselbe hängt vom Druck der zugleich vorhandenen Hg- u. Tl-Atome ab; sie liegt in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-5} Sekk. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 673—79. 1925. California Inst. of Technology.) Frankenburger.

Henry A. Erikson, *Über die Natur der vom heißen Platin ausgehenden Ionen.* Vf. mißt die Ladung u. Beweglichkeit der Ionen, die sich beim Vorbeiströmen von Luft an hocherhitztem *Pt* bilden. Die mittels eines Ventilators an dem glühenden Pt-Draht vorbeiströmende Luft tritt in ein, zwischen 2 parallelen Platten herrschendes elektr. Feld, in welchem die gebildeten Ionen auf die Platten hingelenkt u. elektrometr. bestimmt werden. Je nach dem Abstand des Pt-Drahtes von diesem elektr. Feldraum ist das „Alter" der gebildeten Ionen ein verschiedenes (vgl. hierzu Physical Review [2] **24.** 502; C. **1925.** I. 333). Die erhaltenen Ionenströme werden bei verschiedenen Spannungen des Ablenkungsfeldes bestimmt. Die so erhaltenen Stromspannungskurven werden mit den bei Ionisierung der Luft mittels α-Strahlen erhaltenen Werten verglichen. Es zeigt sich, daß von positiven Ionen zeitlich zuerst ein „Anfangsion" (Beweglichkeit $v = 1{,}87$ cm/sec/volt/cm) u. dann ein „Endion" ($v = 1{,}36$) entsteht, während von negativen Ionen nur eine Art nachweisbar ist. Dies entspricht völlig den Verhältnissen, wie sie bei der n. Entstehung von Ionen in Luft vorliegen. Eine Diskussion der Resultate führt zu der Annahme, daß die negativen u. die positiven „Endionen", die vom Pt ausgehen, Luftionen sind. Das positive „Anfangsion" ist vermutlich auch ein Luftion, doch ist dies weniger sicher. Auffallend ist es, daß ein Übergang der Elektronen von den erheblich elektronenaffinen Luftmolekeln zum weniger elektronenaffinen Pt stattfindet, jedoch liegt dies vielleicht an der noch weniger bekannten spezif. Natur der Metalle. (Physical Review [2] **26.** 625—28. 1925. Minnesota, Univ.) Frankenburger.

W. Schottky, *Über das Verdampfen von Elektronen.* Im Anschluß an eine Unters. von Raschevsky (Ztschr. f. Physik **32.** 746; C. **1925.** II. 1582) wird zur theoret. Best. der Elektronendampfdruckformel auf eine allgemeinere Basis zurückgegriffen, als sie großenteils in den letzten Jahren benutzt wurde. Hierzu wird das Gibbssche thermodynam. Potential μ der Elektronen im Metall herangezogen u. durch Verfolgung des Temperaturganges von μ gezeigt, daß nicht die spezif. Wärme der Elektronen im Metall, sondern die im allgemeinen davon verschiedene Änderung der spezif. Wärme des Metalls beim Austritt von Elektronen, für den Temperaturgang des Dampfdruckes maßgebend ist. Diese Änderung der spezif. Wärme wird ferner mit der Thomsonwärme u. der Thermokraft im Temperaturgefälle des Leiters in Beziehung gesetzt u. eine neue Aussage über diese Thermokraft gefunden: eine Thermokraft im Temperaturgefälle eines homogenen Leiters kann nur dann vorhanden sein, wenn der Leiter innere Veränderungen gegenüber seinem Normalzustand aufweist. Ist dies nicht der Fall, so wird die Thermokraft im Temperaturgefälle gleich Null. (Ztschr. f. Physik **34.** 645—75. 1925. Rostock.) K. Wolf.

A. Güntherschulze, *Elektronenbahnen.* (Vgl. Katsch, Ztschr. f. Physik **32.** 287; C. **1925.** II. 679.) Vf. gibt für den Fall, daß die die Elektronen aussendende Kathode ein sehr dünner Glühdraht ist, eine einfache Methode zur Berechnung der Bahnen der ausgesandten Elektronen in homogenen Feldern u. einem einfacheren inhomogenen Felde. Elektronen, negative Ionen, größere kolloidale geladene Teilchen u. unter Berücksichtigung des Vorzeichens auch positive Ionen beschreiben in gleichen Feldern die gleichen Bahnen, sofern sie nur ihre Geschwindigkeit lediglich den elektr. Feldkräften verdanken. (Ztschr. f. Physik **34.** 639—44. 1925. Charlottenburg.) K. Wolf.

Luigi Rolla und **Giorgio Piccardi**, *Über die chemische Statik des Elektronenphänomens.* (Vgl. S. 582.) Vff. dehnen ihre Unterss. auf Gemische zweier Atomarten A u. B aus. In diesem Falle ist $[e]=[A^+]+[B^+]$. Setzt man den Dissoziationskoeffizienten von $A = X_A = [A^+]/A$ u. den von $B = X_B = [B^+]/B$, so erhält man $X_A/X_B = K_A/K_B$, d. h. bei der Ionisation eines Gemisches zweier Atomarten sind

die Dissoziationskoeffizienten der einzelnen Arten proportional den entsprechenden Dissoziationskonstanten. Da nun $[A^+] = [A]\cdot K_A/[e]$ u. $[B^+] = [B]\cdot K_B/[e]$ ist, so erhält man, wenn $[e] = [A^+] + [B^+]$ ist, $[e] = \sqrt{[A]\cdot K_A + [B]\cdot K_B}$. Da die einzelnen Wurzelwerte für sich bekannt sind, kann $[e]$ eines Gemisches leicht berechnet werden. Die experimentelle Ermittlung von $[e]$ zweier Atomgemische ergab vollkommene Übereinstimmung mit der Theorie. Untersucht wurden folgende Gemische: $BaCl_2 + SrCl_2$, $Li_2CO_3 + Na_2CO_3$, Na_2MoO_4, $3Tl_2O_3\cdot 7MoO_3$, $Na_4P_2O_7 + KPO_3$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 334—36. 1925.) Gottfried.

F. L. Mohler, *Relative Erzeugung negativer und positiver Ionen durch Elektronenstöße.* Vf. erzeugt einen Elektronenstrahl in Dämpfen von metall. Hg u. Hg-Salzen sowie gasförmiger HCl bei niedrigen Drucken u. mißt mittels besonderer Anordnungen, bei denen die primären Elektronenstrahlen magnet. abgelenkt werden, die Anzahl der in diesen Dämpfen erzeugten positiven u. negativen Ionen. Entgegen der Theorie, daß heteropolare Verbb. wie *$HgCl_2$* oder *HCl* primär durch Elektronenstoß in positive u. negative Ionen dissoziiert werden, zeigen diese ein analoges Verh. zu *Hg*- u. *J_2*-Dampf, indem bei ihnen für Elektronenströme der Größenordnung 10^{-6} Amp. u. Drucke von etwa $1\cdot 10^{-3}$ mm der negative Ionenstrom sehr klein gegenüber dem positiven Ionenstrom (oberhalb des Ionisierungspotentials) ist. Bei höheren Stromstärken steigt der negative Strom scharf beim Ionisierungspotential an u. ist, relativ zum positiven Ionenstrom, stärker. In allen Dämpfen außer Hg-Dampf bilden sich bei allen Spannungen negative Ionen, wobei deren Anzahl bei der Spannung Null ein Maximum zeigt, abfällt u. erneut bei gewissen krit. Potentialen ansteigt (z. B. 4 Volt für $HgCl_2$, 6,5 für HCl, 2,4, 4,6, 8,4 für J_2). Anscheinend handelt es sich hierbei um Potentiale unelast. Stöße. Im Gegensatz zu der obigen Annahme einer Spaltung heteropolarer Verbb. durch Elektronenstoß in Kation u. Anion scheint der Primäreffekt des Stoßes die B. von positiven Molekülionen zu sein. Die negativen Ionen bilden sich vermutlich zufolge der Anlagerung von langsam bewegten Elektronen an Moll.; allerdings bleibt das Fehlen der Niederspannungsionen negativen Vorzeichens bei der Behandlung von Hg-Dampf unverständlich. (Physical Review [2] 26. 614—24. 1925. Bureau of Standards.) Frankenburger.

Irving Langmuir, *Zerstreuung von Elektronen in ionisierten Gasen.* Vf. stellt fest, daß bei Elektronenentladungen in Gasen niederen Drucks von Glühkathoden sich mittels Beobachtung der an einer Auffangplatte gesammelten Elektronen 3 Gruppen unterscheiden lassen: 1. primäre Elektronen, welche das gesamte, beim Durchdringen der Schicht positiver Ionen an der Kathode erhaltene Bewegungsmoment besitzen, 2. sekundäre Elektronen, diese bewegen sich mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung, die der Energie der primären, ins Temperaturmaß übertragen (200000° für 100 Volt), entspricht, nach allen Richtungen unabhängig von Natur u. Druck des Gases sowie Stromdichte, 3. Restelektronen mit einer einer bedeutend niedrigeren Temp. entsprechenden Maxwellschen Verteilung, diese Temp. ist unabhängig von der Stromdichte u. Spannung der Primärelektronen, hängt aber von der Natur des Gases ab u. sinkt langsam mit steigendem Druck. Die Zahl dieser Restelektronen ist rund die 100-fache der Primär- u. Sekundärelektronen für Hg-Dampf, relativ geringer in H_2. In der gleichmäßigen positiven Säule der Bogenentladungen sind nur Restelektronen vorhanden. Die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen läßt sich in eine Komponente senkrecht zur Kathodenfläche u. eine ungerichtete Bewegung zergliedern; letztere findet in einer Maxwellschen Verteilung statt, welche einer mit dem Quadrat der Stromstärke variierenden Temp. entspricht u. für Hg-Dampf von etwa 0,6 bar ein Maximum besitzt, sowie für 35 V Beschleunigungspotential höher liegt als für 80 Volt. Bei günstigen Bedingungen

u. 40 Milliampère Stromstärke vermag diese Temp. bis auf 80000° zu steigen, die Elektronen vermögen dann eine Kollektorplatte zu erreichen, deren Potential bis zu 40 V unterhalb demjenigen der Kathode liegt. Die sekundären u. Restelektronen scheinen bei der Zerstreuung der Elektronen nicht mitzuwirken. Die Restelektronen in der positiven Säule eines Hg-Bogens von niederem Druck behalten ihre, etwa 36000° entsprechende Maxwellsche Verteilung bei, obgleich die negativ aufgeladenen Wände der Entladungsröhre ständig diesen Verteilungszustand infolge des Festhaltens der am schnellsten bewegten Elektronen stören. Die gegenseitigen u. gegen Atome gerichteten Stöße dieser Elektronen sind viel zu selten um die Geschwindigkeitsverteilung aufrecht zu erhalten. Messungen der Beweglichkeit von Elektronen in Bogenentladungen u. der mittels transversalen Magnetfeldes erzeugten Differenzen der Elektronenkonzz. ergeben für die mittlere freie Weglänge der Elektronen Werte, die nur $^1/_{10}$ der mittels direkter Methode erhaltenen Werte betragen. Alle diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Elektronen in Bogenentladungen bei niedrigem Druck zahlreiche Veränderungen ihres Bewegungsmomentes in den Zeitintervallen erleiden, welche zwischen den aufeinanderfolgenden Zusammenstößen mit Atomen, Ionen oder Elektronen liegen. Als Grund für diese, ohne Stöße erfolgende Richtungsänderung u. Zerstreuung der Elektronen nimmt Vf. ihre nach Art des Comptoneffektes erfolgende Wechselwrkg. mit Strahlungsquanten an; allerdings ist die beobachtete Zerstreuung etwa die 10^{16}-fache der für einen normalen Comptoneffekt zu erwartenden. Vermutlich vervielfacht die vereinte Wrkg. der angeregten Atome u. der Strahlung den Comptoneffekt hinreichend, auch eine andere theoret. Deutung wird diskutiert. Die Restelektronen scheinen in Bogenentladungen in einer Art therm. Gleichgewichts mit der Strahlung u. den angeregten Atomen zu stehen. Verss. über die Elektronenzerstreuung im Hochvakuum zeigen, daß eine solche — analog der bei niedrigen Gasdrucken beobachteten — auch unter diesen Bedingungen aufzutreten vermag. (Physical Review [2] **26**. 585—613. 1925. Gen. Electric Co., Schenectady.) Frankenburger.

A. Güntherschulze, *Der normale Kathodenfall im Krypton und Xenon.* Es wurden der n. Kathodenfall, die zugehörige Stromdichte bei 1 mm Druck u. die Fallraumdicke bei 1 mm Druck in zwei Gasproben (der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen): *X* mit 7% Kr u. *Kr* mit 5% X an Eisenkathoden ermittelt. Für obige drei Größen ergab sich bei Kr: 215 V, $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ Amp. u. 2,6 mm, u. bei X: 306 V, $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ Amp., 2,3 mm. Die Annahme, daß das Ionisierungsvermögen der Kationen an der Kathode mit zunehmendem At.-Gew. abnimmt, wird bestätigt. — Die Kathodenfälle der drei meistbenutzten Edelgase He, Ne, Ar sind nur deshalb einander annähernd gleich, weil der Weglängengradient bei ihnen durch die starke Abnahme von d_n auf den erforderlichen Betrag zu steigen vermag. d_n aber nimmt von He bis Ar stark ab, weil die Ionisierungsstoßausbeute der Elektronen von He bis Ar stark zunimmt. (Ztschr. f. Physik **34**. 549—52. 1925. Charlottenburg.) K. Wolf.

Robert S. Mulliken, *Über bandenemittierende Stoffe mit einem Valenzelektron.* Vf. vergleicht miteinander die Bandenspektren von Moll. u. Molekülionen, welche einen analogen Aufbau der äußeren Elektronenschale aufweisen, so z. B. *BeF*, *BO*, CO^+, *CN*, N_2^+, welche alle gleich dem Na 8 + 1 Elektronen außerhalb des Kerns u. der K-Schale besitzen. Im einzelnen wird das CO^+-Spektrum (sogen. Kometenschweifspektrum) diskutiert u. seine Analogie mit den Banden des N_2^+ u. CN nachgewiesen. Die Angaben für BeF sind weniger vollständig. Die Linien sämtlicher Bandenspektren dieser Moll. können jeweils als Kombinationen von 3 Elektronentermen dargestellt werden, von denen jeder infolge der Schwingungs- u. Rotationsquantensprünge sich verschieben kann. Sie lassen sich als N-Term (Normalzustand), A- sowie B-Term (1. u. 2. angeregter Zustand) auffassen. Das mittlere Winkel-

moment des emittierenden Elektrons (vermutlich des ungeraden 9. Elektrons) ist für die N- u. B-Zustände ident., dagegen für den A-Zustand ein anderes, vermutlich gleichen erstere den s-, letztere den p-Zuständen. Für BO u. CO^+ sind alle 3 Zustände bekannt, für CN zwei u. für N_2 einer derselben, die noch nicht beobachteten liegen im Infrarot. Neben der Analogie ihrer Bandenspektren liegen auch die molekularen Abmessungen (Radien aus Trägheitsmoment berechnet) dieser Moll. bei ähnlichen Werten. Die Moll. *MgF*, *AlO*, *SiN*, welche noch eine weitere Elektronenschale aufweisen, emittieren vermutlich Bandenspektren, die denen des BeF, BO u. CN ähneln. Molekeln, die keine überschüssigen Valenzelektronen enthalten wie *HF*, *LiF*, *BN*, *NaCl* usw. zeigen Analogie zu den Edelgasen, sie emittieren keine Elektronenbandenspektren. Moll. mit 2 überschüssigen Elektronen wie CO, NO^+, N_2 u. SiO müßten gemäß diesen Betrachtungen ähnliche Bandenspektren wie die Erdalkalien emittieren, dies trifft für N_2 auch zu. Moll. mit 3 überschüssigen Valenzelektronen, z. B. NO müßte Al ähneln, in der Tat zeigen beide geradzahlige Multipletts. Vf. nimmt für das Zustandekommen der Multipletts 2 Ursachen an: 1. Wechselwrkg. zwischen emittierendem Elektron u. Restatom u. 2. Wechselwrkg. zwischen Winkelmoment des emittierenden u. der anderen Elektronen mit denen des Kernes. (Physical Review [2] **26**. 561—72. 1925. Harvard Univ.) Frankenb.

S. Goudsmit, *Über die g-Werte der Terme in Spektren höherer Stufe.* Berechnung der Landéschen Aufspaltungsfaktoren *g* für verschiedene Bedingungen. (Naturwissenschaften **13**. 1090—91. 1925. Leiden, Inst. voor theoret. Natuurkunde.) Josephy.

J. H. van Vleck, *Über die Quantentheorie der Polarisierung der Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern.* Mathemat. Entwicklung der Gesetze der Polarisierung der Resonanzstrahlung mit Hilfe einfacher Ansätze der Quantentheorie. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 612—18. 1925. Minnesota, Univ.) Frbu.

W. Thomas, *Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien.* (Vgl. Hoyt, Physical Review [2] **25**. 175; C. **1925**. I. 1528.) Mathemat. Vf. entwickelt auf Grund der in der Theorie der Multipletts verwandten Modellvorstellungen eine Formel für den quadrat. Starkeffekt bei Alkaliatomen, die mit experimentellen Ergebnissen verglichen wird. (Ztschr. f. Physik **34**. 586—601. 1925. Breslau.) K. Wolf.

R. Minkowski, *Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien.* Unter der Voraussetzung, daß der Verlauf der Absorption in der Umgebung einer Spektrallinie durch die klass. Dispersionstheorie wiedergegeben werden kann, berechnet Vf. aus seinen Messungen der Absorptionskoeffizienten der D-Linien des *Na* die Breite u. Druckverbreiterung der Linien unabhängig von der Größe des Dopplereffektes. Für die natürliche Halbweite der beiden D-Linien ergibt sich der gleiche Wert von $1{,}17 \cdot 10^8$ sec^{-1}. Bei höheren Drucken als 10^{-2} mm wird eine Druckverbreiterung bemerkbar. (Naturwissenschaften **13**. 1091—92. 1925. Hamburg, Physikal. Staatsinst.) Josephy.

J. Stuart Foster, *Der Starkeffekt für H_β und für He λ 4686.* Die Feinstruktur der H_β-Linie wurde bei Feldern bis zu 47 Kilovolt/cm bestimmt u. gemessen. Die 3 feinen Linien der He λ 4686 wurden photographiert u. die Zwischenräume zu 0,37 u. 0,39 Å gefunden, gegenüber den berechneten 0,33 Å in beiden Fällen. (Astrophys. Journ. **62**. 229—37. 1925. McGill-Univ. Montreal.) Haase.

J. C. Slater, *Deutung der Spektren von Wasserstoff und Helium.* Die Spektren von H u. He besitzen Ähnlichkeit mit denen der Alkalien bezw. Erdalkalien. Dadurch wird die Ansicht Paulis (Ztschr. f. Physik **31**. 765; C. **1925**. I. 2358) bestätigt, daß die Multiplizität der Spektralterme u. die damit in Beziehung stehenden Erscheinungen auf Besonderheiten der Valenzelektronen selber zurückzuführen sind, u. daß keine magnet. Einw. zwischen einer abgeschlossenen Elektronenschale u.

den Valenzelektronen stattfindet. Insbesondere entspricht der Befund der Annahme, daß die doppelten Niveauflächen bei Atomen mit einem Valenzelektron auf eine Zweideutigkeit der Quantengesetze zurückzuführen sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 732—38. 1925. Jefferson, Phys. Lab., Harvard Univ.) R. Schmidt.

L. Janicki und **E. Lau**, *Zur Feinstrukturfrage.* (Vgl. Janicki, Ann. der Physik [4] **76**. 561; C. **1925**. II. 384.) Vff. geben eine neue Berechnung von $\Delta\nu$ der Balmerlinien auf Grund von photograph. Aufnahmen, die Gehrcke u. Lau mit der Lummer-Gehrckeplatte früher erhalten haben. Es ergibt sich für H_a der Wert $\Delta\nu = 0{,}307$, für H_β 0,305 u. für H_γ 0,315. — Es wird ferner gezeigt, daß nach Berichtigung der Paschenschen Messungen durch Leo nunmehr das erste Auswahlprinzip von Sommerfeld die beobachteten Feinstrukturen besser wiedergibt als das Auswahlprinzip von Rubinowicz-Kramers. (Ztschr. f. Physik **35**. 1—6. 1925. Charlottenburg.) K. Wolf.

O. Sandvik und **B. J. Spence**, *Das Infrarotspektrum des Calciumbogens im Vakuum.* Vff. beschreiben den Calciumflammenbogen bei 1 mm Hg; seine Herst., Handhabung u. Arbeitsweise. Der Vakuumlichtbogen war von geringerer Intensität als ein gewöhnlicher. Mit Hilfe von Strahlungsmessungen konnten Vff. die Wellenlängen von 17 neuen Ca-Linien bestimmen. Einige weitere Linien waren jedoch von so geringer Intensität, daß ihre Wellenlängen nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnten. Die gefundenen Wellenlängen lagen jenseits 1 μ. Der benutzte Vakuumlichtbogen zeichnete sich durch große Gleichmäßigkeit aus. (Astrophys. Journ. **62**. 265—69. 1925. Eastman Kodak Co. u. Northwestern Univ.) Haase.

J. G. Winans, *Strahlung von optisch erregtem Zinkdampf.* Die Strahlung von Zn-Dampf wird untersucht, der durch die Strahlung eines gekühlten Zn-Lichtbogens beleuchtet wird. Die Apparatur ist ähnlich der von Terenin (Ztschr. f. Physik **31**. 26; C. **1925**. I. 1951) für die entsprechende Unters. am Hg, Cd, Pb, Bi u. Tl benutzten. — Die Wellenlängen u. Intensitäten der beobachteten Linien wurden gemessen, u. die Ergebnisse durch ein Energiediagramm dargestellt, das die der Strahlung entsprechenden Übergänge eines Elektrons des Zn-Atoms in die verschiedenen Energieniveauflächen veranschaulicht. — Außerdem wurde ein aus 4 Banden bestehendes Spektrum beobachtet u. gemessen, dessen Intensität beim Arbeiten in H_2 größer als die der Linien ist. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 738—42. 1925. Univ. of Wisconsin.) R. Schmidt.

F. Simeon und **E. S. Dreblow**, *Die Hauptserien des Bogenspektrums des Kupfers.* Vff. nehmen das Bogenspektrum des *Cu* unter verschiedenen Bedingungen mit mehreren Quarzspektrographen auf, deren Auflösungsvermögen bei λ 2025 Å 0,8 mm pro Å beträgt. Wenn die Mitte des Bogens auf den Schlitz des Instruments projiziert wurde, trat die Linie 2024 auf. Alle Photographien zeigen diese Linie in ihrer Umkehrung. Bei Projektion des ganzen Bogens war auch die Linie 2025 sichtbar. Eine Platte vom *Funkenspektrum* des Cu zeigt nur die Linie 2025. Für $\Delta\nu$ beobachten Vff. 28,1 $\pm$ 0,1. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Linie 2025 eine Funkenlinie ist, u. daß also das 2. Paar der Hauptserien nicht aus diesen beiden Linien besteht. (Nature **117**. 17. London, Adam Hilger, Ltd.) Jos.

Arthur S. King, *Spektroskopische Phänomene des Starkstrombogens.* Vf. erzeugte einen Starkstrombogen mit ca. 1000 Amp. u. 100 V auf einer kleinen Fläche. Mit Hilfe dieses Bogens untersuchte er die Bogenspektra des *Fe*, *Ti*, *Mg*, *Ca*, *Cu* u. *Al*, ferner einzelne Linien des *Na*, *Ga*, *O* u. *N*. Bei dem Fe wurden 920 Linien zwischen λ 4250 u. λ 8400 untersucht. Das Schwachstrombogenspektrum wird mit dem Starkstromspektrum verglichen. Das letztere weist eine größere Zahl Linien auf u. diese neigen meist zur Verbreiterung. Banden wurden nicht gefunden. — Bei den anderen Elementen konnten meist ähnliche Veränderungen festgestellt

werden, sowie häufig Rotverschiebungen. (Astrophys. Journ. **62**. 238—49. 1925. Mount Wilson Observatory.) Haase.

Richard Alan Morton und **Arthur Harold Tipping**, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und Ionisation bei der Violursäure.* Die Dissoziationskonstante k_{18} berechnet sich für *Violursäure* zu $1{,}992 \times 10^{-5}$. In der Gleichung $\log (J_0/J) = e \cdot c \cdot d$ ist J_0/J das Verhältnis der Intensitäten des einfallenden u. austretenden Lichtes, c die Konz. der absorbierenden Lsg. in g-Ionen per L. u. d die Dicke der absorbierenden Schicht, e ist dann der molekulare Auslöschungskoeffizient. Die Unterss. zeigen, daß die Farbenintensität der Ionenkonz. der Violursäure proportional ist, (für das Ion) $e_{max} = 60{,}46$. Alkalizusatz erhöht die Absorptionskraft, durch Erhöhung der Violurationenkonz., $e_{max} = 58{,}5$. Durch Zusatz von NaCl wird die Dissoziation herabgedrückt, e_{max} fällt auf 55. Unterss. des ultravioletten Teiles des Absorptionsspektrums der Violursäure in wss. Lsg. zeigen zwei Banden bei $\lambda_{max} = 3120$ Å u. $e_{max} = 3000$ u. bei $\lambda = 2490$ Å, $e_{max} = 10300$. Eine 0,0009 m.-Lsg. in bezug auf Violursäure u. 0,002-m.-Lsg. in bezug auf KOH zeigt ein Band bei $\lambda_{max} = 3130$ Å, $e_{max} = 13300$. Daraus folgt, daß das Band 2490 Å der undissoziierten Säure zukommt u. in der Tat zeigt Violursäure in A. nur ein Band bei 2516 Å, $e_{max} = 13400$. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2514—17. 1925. Liverpool, Univ.) Taube.

B. K. Mukerji und **N. R. Dhar**, *Messungen der Energieaufnahme bei gewissen photochemischen Reaktionen mit Jod.* Es wird die Kinetik der Rkk. zwischen J_2 u. *Kaliumformiat* u. *-oxalat*, $FeSO_4$ u. $NaNO_2$ unter dem Einfluß des Lichts eines Pointoliten bestimmt. Die von der Rk. beanspruchte Lichtenergie wurde mit dem Boy-Radio-Mikrometer gemessen. Die wirksamen Wellenlängen wurden mit Hilfe eines gewöhnlichen u. eines Quarzspektrographen bestimmt. Sie liegen ungefähr bei 3880 Å. Das Einsteinsche photochem. Äquivalentgesetz läßt sich auf keine der untersuchten Rkk. anwenden, wie es in Fällen exothermer Rkk. häufig versagt. Bei diesen ist es wahrscheinlich, daß die Zusammenstöße der aktivierten Moleküle mit den anderen häufig unwirksam sind u. die Moleküle dadurch wieder in inakt. Zustand übergehen. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 621—25. 1925. Allahabad, Univ.) Enszlin.

Rayleigh, *Selektive Einwirkung von polarisiertem Licht auf Stärkekörner.* Vf. erklärt die von Baly u. Semmens (S. 1369), gefundene selektive Einw. von polarisiertem Licht auf Stärkekörner ganz einfach durch die Orientierung der Körner gegen den polarisierten Lichtstrahl. (Nature **117**. 15. Chelmsford.) Josephy.

W. Neilson Jones, *Selektive Einwirkung von polarisiertem Licht auf Stärkekörner.* Erwiderung auf die gleichnamige Arbeit von Baly u. Semmens (S. 1369). (Nature **117**. 15—16.) Josephy.

A. Predwoditelew und **W. Blinow**, *Über die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dicke der absorbierenden Farbschicht.* Geht man aus von dem Sinne des photochem. van't Hoffschen u. des photoelektr. Partzsch-Hallwachsschen Gesetzes, so kann man die Ursache der von Predwoditelew u. Netschajewa (Ztschr. f. Physik **32**. 22; C. **1925**. II. 1132) festgestellten Periodizität in einer entsprechenden Änderung des Absorptionskoeffizienten suchen. Vorliegende Arbeit hat das Ziel, diese Annahme experimentell zu verifizieren. Es wurden dünne Schichten von *Fuchsin* u. *Krystallviolett* untersucht u. eine period. Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der D. der Farbstoffverteilung auf der Oberfläche gefunden. Die hierfür gegebene Erklärung gründet sich auf die Berechnung des Anteils der einfallenden Energie, der in die innere Energie des Mol. oder des Atoms transformiert wird. Die Versuchsergebnisse stützen die Theorie. (Ztschr. f. Physik **35**. 38—49. 1925. Moskau, Univ.) K. Wolf.

C. B. Kazda, *Der lichtelektrische Schwellenwert des Quecksilbers.* Vf. macht Messungen des spektralen Schwellenwerts für fl. *Hg*, indem er völlige Reinheit der Oberfläche desselben dadurch erreicht, daß er es intermittierend in einem kleinen, mit zentral gelegenem Überlauf versehenen Eisenbecher in Strömung erhält u. neues, frisch destilliertes Hg nachtropfen läßt. Direkte Beobachtungen des Verh. bei bewußter Verunreinigung der Oberfläche mit Staub, W. usw. erweisen, daß dieselben in kürzester Zeit verschwinden. Die spektralen Schwellenwerte ergeben sich als unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Quecksilbers u. auch vom Vorhandensein gasförmiger Verunreinigungen (Luft, H_2, O_2, He, CO_2, W.-Dampf), solange nur das Hg in einer nicht allzu langsamen Bewegung bleibt. Die auf eine Auffangplatte aus CuO auftreffenden lichtelektr. Ströme werden mittels eines Quadrantelektrometers für verschiedene Linien einer Quarz-Hg-Lampe auf 1% Genauigkeit festgelegt; die Lampe brennt mit konstanter Helligkeit. Intensitätsmessungen der für einzelne Wellenlängen emittierten Lampenstrahlung erfolgen mittels einer sehr empfindlichen, mit einem d'Arsonval-Galvanometer (Empfindlichkeit = 10^{-9} Amp.) verbundenen Vakuumthermosäule. Ein Hilger-Monochromator dient zur Erzielung monochromat. Strahlung. Die Werte des Verhältnisses: entstehende lichtelektr. Ströme/Lichtintensität ergeben, gegen die einzelnen Wellenlängen aufgetragen einen Schwellenwert = 2735 Å; die entsprechende lichtelektr. Austrittsarbeit beträgt 4,52 Volt. Dieses Ergebnis gilt somit für völlig reines Hg. (Physical Review [2] **26**. 643—54. 1925. Pasadena, Cal. Inst. of Techn.) Frbu.

Albert E. Woodruff, *Die Veränderungen in der lichtelektrischen Emission des Platins.* Vf. schildert zuerst die bisherigen Unterss., welche die Zusammenhänge zwischen der lichtelektr. Empfindlichkeit der Metalle, insbesondere des *Pt* u. ihrem Gehalt an Gasen betreffen. Er studiert diese Vorgänge an Pt-Bändern von $3 \times 5 \times 0{,}013$ mm, die in einer Quarzröhre befestigt sind, Bestrahlung erfolgt mittels Hg-Lampen sowie eines Eisenlichtbogens, dessen Schwankungen mittels einer sinnreichen Methode kompensiert werden u. für sehr kurzwelliges Ultraviolett mittels glühender, in der Quarzröhre befindlicher W-Drähte. Frisches, mit HNO_3 gereinigtes Pt ist lichtelektr. gegen die Strahlung der Hg-Lampe unempfindlich, wird jedoch nach Erhitzung mittels elektr. Glühens auf etwa 250° empfindlich, obgleich eine Erhitzung in einem elektr. Ofen auf bedeutend höhere Temp. erfolglos ist. Fortgesetztes Erhitzen (17 Stdn.) auf 1300° absol. bei einem Druck von 10^{-6} mm verringert die Empfindlichkeit gegenüber der von Quarz durchgelassenen Strahlung auf Null. Ein so behandeltes Stück blieb 2 Monate lang unempfindlich. Bei Drucken $< 10^{-7}$ mm kehrt die Empfindlichkeit sogleich nach Beendigung des Erhitzens wieder, wobei die Geschwindigkeit dieses Vorgangs von der Wellenlänge, dem Druck u. der vorherigen Behandlung des Pt abhängt. Ein gegen Hg-Licht unempfindliches Stück zeigt sich gegen die Strahlung des in der Röhre befindlichen W-Fadens empfindlich, was für Verlagerung des Schwellenwertes nach kürzeren λ hin spricht. Messungen der Thermionenemission zeigen Erhöhung der Austrittsarbeit φ bei Verschiebung des Schwellenwerts λ_0 zu kürzeren als den von Quarz durchgelassenen Wellenlängen. Bei niedrigen Drucken zeigen sich Änderungen der thermion. Empfindlichkeit um das 7-fache ohne gleichzeitige Verlagerung des lichtelektr. Schwellenwertes. Nach langem Erhitzen bei 10^{-6} mm Druck vermögen geringe elektr. Potentiale (0,01—0,06 V) die Emission aller durch Hg-Strahlung ausgelösten Elektronen hintanzuhalten; bei bedeutend kleineren Drucken verschiebt das elektr. Feld den Schwellenwert gegen kürzere Wellenlängen. In beiden Fällen bewirkt Aufhebung des Feldes keine Wiederkehr der ursprünglichen Photoaktivität; diese tritt erst nach Anlegen eines beschleunigenden Feldes wieder auf. Die Ergebnisse sprechen für das Vorhandensein einer adsorbierten Gasschicht, die jedoch nach Erhitzen der Präparate auf sehr hohe Tempp. andersartig als die anfänglich vor-

handene ist. Sie scheint als eine verzögernde Ionenschicht des Restgases zu deuten zu sein; bei den niedrigsten Drucken ist sie vermutlich nur stellenweise auf der Oberfläche vorhanden. (Physical Review [2] **26.** 655—70. 1925. Chicago, Univ.) FRANKENBURGER.

V. M. Albers, *Untersuchung der mit Kalium bedeckten lichtelektrischen Zelle.* Vf. untersucht die Vorgänge, die sich in einer hantelförmigen, teilweise an den Wänden mit einer dünnen Schicht von metall. K bedeckten Elektronenröhre bei der Belichtung der *K*-Schicht abspielen (vgl. TYKOCINER u. KUNZ, Science **59.** 320; C. **1924.** II. 282). Es wird das Verhältnis der Ströme gemessen, die einerseits in der Dunkelheit, andererseits bei Bestrahlung einer durchsichtigen, die Verbindungsröhre bedeckenden K-Schicht durch die Röhre hindurchtreten. Das Verhältnis Lichtstrom/Dunkelstrom erreicht bei 40 u. bei 300 V ein Minimum, bei 200 V liegt ein Maximum der Differenz (Lichtstrom—Dunkelstrom). Der Strom steigt anfangs linear mit der Lichtintensität an, sodann weniger steil u. erreicht einen Sättigungswert. Mit einem, durch ein Fenster bestrahlten undurchsichtigen K-Überzug steigt der Strom proportional der Spannung (bis zu 1000 V) u. der Lichtintensität an; augenscheinlich gibt der dickere Überzug den größeren Effekt. Verss. mit spektral zerlegtem Licht zeigen, daß sowohl mit undurchsichtigen als auch mit durchsichtigen Schichten der pro Einheit der Lichtenergie entstehende Strom steil mit zunehmender Wellenlänge abnimmt u. zwischen 520 u. 540 $\mu\mu$ auf Null sinkt. Zur Erklärung dieses Befundes nimmt Vf. an, daß die lichtelektr. Emission der Schicht die Ansammlung von Elektronen an den Gefäßwänden u. damit die durch elektrostat. Abstoßung hervorgerufene Verringerung des Röhrenstroms bewirkt. Noch nicht verständlich ist die Art der spektralen Veränderlichkeit des Effektes. (Physical Review [2] **26.** 671—77. 1925. Illinois, Univ.) FRANKENBURGER.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Th. de Donder, *Spezifische Affinität der Elektrizität.* Der Begriff der *spezif. Affinität* wird auf den elektr. Strom angewendet, der aus der Differenz der Affinitäten von frei ionisiertem Gas u. solchem, das im Konduktor eingeschlossen ist, bei gegenseitiger Berührung entsteht. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11.** 328—32. 1925.) LASCH.

Sven Bodforss, *Bildung von Alkaliamalgam bei Wechselstromelektrolyse.* Alkaliamalgame lassen sich aus Lsgg. von Hydroxyden, denen Hydrazin zugesetzt ist, mit Hg-Elektroden im Wechselstrom (48-phasig) von 0,11 Amp. u. 2 V an erhalten. Das Hydrazin hat die Aufgabe, die anod. Stromstöße zu depolarisieren, wobei es sich oxydiert. Das Alkalimetall diffundiert in das Hg u. wird so vor einer anod. Oxydation geschützt. Bei 0,2 Amp. tritt eine sehr heftige Wellenbewegung des Hg ein, welche auf die period. Polarisation desselben zurückzuführen ist. Die B. des Amalgams wurde durch Kurzschließen eines Elements K-Amalgam | KCl—$ZnSO_4$ | Pt über ein Amperemeter, bestimmt, wobei sich unter Stromdurchgang auf dem Pt sofort Zn abscheidet. Außerdem entwickelt das Amalgam in H_2O u. HCl deutlich H_2. Daß es sich nicht um das NH_4- oder NH_3-Amalgam handelt, schließt Vf. aus der Unbeständigkeit des ersteren u. dem Mißlingen der Darst. des zweiten. Es werden Stromdichtepotentialkurven aufgenommen, bei denen sich der Amalgamierungspunkt deutlich zu erkennen gibt. Der Voltabfall des Amalgams beim Stehen nach dem Vers. mit Hydrazin läßt eine Komplikation durch das letztere vermuten, da die Kurve 4mal deutlich ihre Richtung ändert, während dies beim K-Amalgam in einer reinen Lsg. von KOH nur einmal der Fall ist. Es gelang auf diese Weise, das K- u. Li-Amalgam darzustellen. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 646—49. 1925. Drontheim, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

F. Sauerwald und **G. Neuendorff**, *Über die Gewinnung der Schwermetalle durch Schmelzflußelektrolyse.* I. *Die Gewinnung von Eisen.* Es wurden Verss. der Schmelzelektrolyse mit Eisensilicaten mit Heizung durch den Elektrolysierstrom u. mit besonderer Heizung angestellt. Als Ausgangsmaterial dienten Eisenoxyde mit 25% FeO u. 74,6% Fe_2O_3, welche mit reinem Sand im Verhältnis 3 : 1 bei 1220° schmelzen. Als Kathode dienten Fe- oder Kohlestäbe, während bei getrennter Heizung der Tiegel die Anode war. In diesem Fall schied sich das Fe bei 1300° als Schwamm ab. Die Stromausbeute betrug bei einer Stromstärke von 25—100 Amp. u. bei 1,7—5 V Spannung 28%. Bei der Heizung durch den Elektrolysierstrom konnte das Fe an einer Fe-Kathode fest u. fl. abgeschieden werden. Es sind dazu Stromstärken von 200—800 Amp. bei 10—50 V Spannung nötig. Durch die Schmelze werden die Chamottewände stark angegriffen, wodurch die Dauer des Vers. beeinträchtigt wird. Die Stromausbeute betrug bei einem Vers. bei 1700° 8.5% des gesamten Stroms. Bei der Elektrolyse findet eine deutliche Anreicherung der SiO_2 gegen die Anode hin u. von Fe gegen die Kathode hin statt. Das Fe^{III} wird zuerst zu Fe^{II} reduziert, denn nach der Elektrolyse zeigt die Schmelze an der Kathode einen Gehalt von 43,9% Fe^{II} u. 5,0% Fe^{III}, während vorher ein solcher von 33,5% Fe^{II} u. 17,9% Fe^{III} vorhanden war, wobei dieselben Zahlen nach der Elektrolyse an der Anode 31,6% Fe^{II} u. 10,7% Fe^{III} ergeben. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 643—46. 1925. Breslau, Techn. Hochschule.) Enszlin.

L. V. Redman, *Elektrolyse saurer Kupfersulfatlösungen.* Vf. untersuchte näher die Erscheinung bei der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lsgg., die darin besteht, daß innerhalb einer gewissen $CuSO_4$-Konz. die Abscheidung des Cu nicht mehr proportional der Strommenge erfolgt, sondern proportional der Cu-Konz. Dieses Verh. konnte einerseits durch das Auftreten einer äquivalenten Menge Wasserstoff u. andererseits durch Diffusion zur Kathode erklärt werden. Vf. benutzte $CuSO_4$ in maximal leitender H_2SO_4 (2—5 g im Liter) gelöst. Er schickte durch diese Lsgg. Gleichstrom, der 0,5—3000mal in der Sekunde unterbrochen wurde. Durch Photographieren der Ausschläge des Voltmeters konnte er die Zeit ermitteln, bei welcher an der Kathode Wasserstoff entwickelt wurde. Bei einem Strom von 2,86 Amp., einer $CuSO_4$-Konz. von 2 g/l u. einer Temp. von 18° wurde H_2 0,359 Sek. nach Schließung des Stromes entwickelt. Die Diskrepanz zwischen Strommenge u. abgeschiedenem Cu beruht also nur auf der Diffusionsgeschwindigkeit. (Journ. Physical. Chem. **29.** 1548—55. 1925. Univ. Townte.) Haase.

Robert Saxon, *Elektrolyse von Blei- und Zinnerzen.* Zur Elektrolyse von *Bleiglanz* eignet sich am besten ein Gemisch von verd. HNO_3 mit Ferrosulfat. $PbCO_3$ als *Cerussit* oder *Weißbleierz* läßt sich leicht mit NH_4NO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ elektrolysieren, am besten bei Ggw. von Alkali oder Leim. — *Cotunnit* ($PbCl_2$) läßt sich leicht in W. mit einigen Tropfen HNO_3 elektrolysieren. — *Zinnstein* wird aus einer Alkalisulfat- oder Alkalichloridlsg. mit Pb als Anode u. Fe als Kathode abgeschieden. (Chem. News **131.** 324—25. 1925.) R. Schmidt.

Ralph B. Mason und **J. H. Mathews**, *Die Bestimmung der Übergangspunkte in nichtwäßrigen Lösungen mit Hilfe der Messung der elektromotorischen Kraft.* Vff. bestimmen aus sprungweisen Änderungen der E M K. einer Kette bei steigender Temp. die Umwandlungsprodukte der verwendeten Salze. — An eine sehr eingehende Beschreibung des benutzten App. u. der Reinigung der Chemikalien, schließt sich die Besprechung der einzelnen untersuchten Fälle an. Die Kette Cu-Hg | $CuCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ | ges. $CuCl_2$-Lsg. | $HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ | Hg zeigt bei 55° einen scharfen Knick, der für die schon aus Löslichkeitsbestimmungen bekannte Umwandlung von $CuCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ in $2CuCl_2 \cdot 3C_5H_5N$ spricht. Gelegentlich dieser Unters. konnte Vff. feststellen, daß schon sehr geringe Spuren O_2 genügen, um

Pyridin auf Cu einwirken zu lassen. Die folgenden Verss. wurden daher unter sorgfältigem Ausschluß von Luft angestellt. An Stelle der Hg-Bezugselektrode ließ sich mit gleichem Erfolge eine $Cd \cdot CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$-Elektrode verwenden. Auch durch Messung der elektrolyt. Leitfähigkeit wurde der Knickpunkt bei ca. 55° bestätigt. — Ferner untersuchten Vff. eine $CdCl_2$-$ZnCl_2$-Zelle mit Pyridin als Lösungsm. Die Zellen waren, wenn für völligen Ausschluß von Feuchtigkeit u. Sauerstoff gesorgt war, fast ebenso beständig u. reproduzierbar wie die Standardzellen in wäßriger Lsg. — Der Umwandlungspunkt von $CdCl_2 \cdot 6C_5H_5N$ in $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ bei 9° konnte ebenfalls durch Messungen der EMK. bestätigt werden. Bemerkenswert bei den letztgenannten Zellen ist der Polwechsel, der zwischen dem Zink- u. dem Cadmiumamalgam stattfindet, wenn die Zellen auf höhere Tempp. gebracht werden. — Als letzte Zelle wurde untersucht: Pb-Hg | $PbCl_2$ | C_5H_5N | ges. Lsg. PbC_2 | $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ | Cd-Hg. Ein Umwandlungspunkt konnte hier bei 53° festgestellt werden. (Journ. Physical. Chem. **29.** 1507—16. 1925. Madison, Wisconsin.) Haase.

C. Marie und **G. Lejeune**, *Einfluß der Kolloide auf die kathodische Überspannung des Wasserstoffs und der Metalle.* (Journ. de Chim. physique **22.** 488—92. 1925. — C. **1925.** I. 203.) Bikerman.

Hans Schiller, *Über das Verhalten von Dielektriken bei hohen Feldstärken.* Zur Unters. gelangten Mikroskopdeckgläser u. opt. *Gläser.* Figuren zeigen das Verh. bei steigender u. fallender Spannung. Zur Erzielung der hohen Gleichspannung dienten vier in Serie geschaltete Gleichstromhochspannungsdynamos, durch die maximal 26000 V zur Verfügung standen. Bei den Mikroskopdeckgläsern konnte wegen der Dünne u. der relativ guten Leitfähigkeit auf 50 V heruntergegangen werden. Die logarithm. Beziehung nach Poole (Philos. Magazine [6] **32.** 112. **34**, 195. **42.** 488; C. **1918.** I. 329; **1922.** I. 168. III. 214) u. Güntherschulze (Physikal. Ztschr. **24.** 212; C. **1923.** I. 337), aus der folgt, daß bei gleicher Feldstärke die Leitfähigkeit eine Exponentialfunktion der Glasdicke wäre, ist gut erfüllt. Für den spezif. Widerstand errechnet sich die Form: $\log \varrho = A - B x$. (ϱ spezif. Widerstand, x Feldstärke, A u. B Konstanten). Die Verss. wurden bei Zimmertemp. ausgeführt, während bei der Unters. der opt. Gläser wegen der schlechteren Leitfähigkeit höhere Tempp. nötig waren. Bei den Beststs. der Werte für A u. B ergab sich gute Übereinstimmung in bezug auf die Tatsache, daß bei gewissen opt. Gläsern der Temperaturkoeffizient des Widerstandes mit wachsender Feldstärke abnimmt. (Vgl. Poole, l. c.). Es wurden auch die dabei auftretenden Gegenspannungen untersucht u. festgestellt, daß sie nach Abschaltung der äußeren Spannung noch mehrere 1000 V betragen kann. Mit steigender Temp. u. gleichzeitig erhöhter Leitfähigkeit nimmt die Größe der Gegenspannung ab. Auch die Fragen werden untersucht, ob die Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke zunimmt u. ob das Auftreten von hohen Gegenspannungen mit der Zunahme der Leitfähigkeit verknüpft ist. Ferner wird der Einfluß der Becquerelstrahlen auf die Leitfähigkeit untersucht. Von einem Felde von 1,7 Millionen V/cm werden nur 35% der von den γ-Strahlen, 0,6% der von den β-Strahlen u. 0,055% der von den α-Strahlen erzeugten Ionen weggeführt. Die Mutmaßungen verschiedener Autoren über die Zunahme der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken werden kritisiert. Vf. kommt zu der Ansicht, daß der Stromdurchdang in Dielektriken bei hohen Spannungen deshalb eintritt, weil nach Anlegung der Spannung die Ausbildung eines Potentialgefälles an den Elektroden eintritt u. weil dieses dann Neubildung von Ionen bedingt. Die Vorgänge würden sich also an den Stromdurchgang in dichten Gasen anlehnen. (Ztschr. f. techn. Physik **6.** 588—94. 1925.) Sittig.

Waclaw Werner und **W. H. Keesom**, *Die Änderung der Dielektrizitätskonstante von flüssigem und festem Wasserstoff mit der Temperatur.* Vff. wiederholten die

Verss. von WOLFKE u. KAMERLINGH ONNES (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 701; C. **1925**. I. 474) unter Benutzung derselben Methode u. Versuchsanordnung. Die Best. der DE. von *fl.* H_2 beim Kp. $T = 20{,}36$ ergab $\varepsilon_B = 1{,}2311 \pm 0{,}0002$. Die Best. der DE. von fl. H_2 wurde bei verschiedenen Tempp. von ab dem Kp. bis fast zum F. durchgeführt. Hierbei zeigt sich ein lineares Verh. Die DE. in der Nähe des F. beträgt 1,2533. — Die DE. von *festem* H_2 beträgt 1,206—1,209 in der Nähe vom F., für eine homogene Masse. Bei weiterer Abkühlung nimmt die DE. ab. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 745—54. 1925. Leiden.) K. WOLF,

P. W. Bridgman, *Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Kraft von Metalleinkrystallen.* Vf. untersucht das gegenseitige Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit, des spezif. elektr. Widerstands u. der thermoelektr. Kraft von Einkrystallen des *Bi*, *Zn*, *Cd* u. *Sn* in verschiedenen Krystallrichtungen; dazu treten noch einige Beobachtungen über *Sb* u. *Te*. Die Voigtsche Beziehung, daß die Wärmeleitfähigkeit für die 4 erstgenannten Metallkrystalle Rotationssymmetrie um die Achse besitzt, sowie daß ihr reziproker Wert eine Linearfunktion des elektr. Widerstands ist, zeigt sich erfüllt; das Wiedemann-Franzsche Gesetz läßt sich jedoch nicht völlig bestätigen. Die Thermokraft wird für verschiedene Orientierung der Krystalle, jeweils gegen Cu gemessen u. die erhaltenen Werte in ihrer Beziehung zum spezif. elektr. Widerstand dargestellt; hierbei läßt sich der Thermoeffekt nach den 2 Größen, die ihm zugrunde liegen (Peltierwärme u. Thomsonwärme), zerlegen. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 608—12. 1925. HARVARD-Univ.) FRBU.

H. Alterthum, W. Fehse und **M. Pirani**, *Zur Schmelzpunktsbestimmung des Kohlenstoffs.* Die Methode zur Schmelzpunktsbest., bei welcher der Probekörper nur im Innern schmilzt, wird auf den *Graphit* übertragen. Vff. erhitzten in strömendem H_2 mittels eines niedervoltigen Stromes von hoher Stromstärke Kohlenstäbe, in deren Mitte ein etwa 2—3 mm weites horizontales Loch bis zur Achse gebohrt war. Man kennt also die Stelle des Schmelzens vorher u. mißt durch Anpyrometrieren des als schwarzer Körper strahlenden Loches die wahre Temp. Die Kohle war im Innern des Loches geschmolzen u. floß nach vorn. Die Schmelztemp. war 3760° abs. ± 65°. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 313—16. 1925. Studienges. f. elektr. Beleuchtung, Osram-Konzern.) SITTIG.

H. Alterthum, *Neuere Untersuchungen über das Schmelzen und Verdampfen von Kohlenstoff.* Vf. kritisiert die Arbeiten von DESPRETZ, MOISSAN, LA ROSA u. LUMMER (alle 4 vgl. LUMMER, Verflüssigung der Kohle u. Herst. der Sonnentemp., VIEWEG u. Sohn, Braunschweig, 1914). Auch die Arbeiten von RYSCHKEWITSCH (Ztschr. r. Elektrochem. **27**. 445; C. **1922**. I. 917) werden besprochen, u. in Übereinstimmung mit VAN LIEMPT (Chem. Weekblad **21**. 45. [1924]) wird erklärt, daß der Beweis des Schmelzens von Kohlenstoff nicht einwandfrei gebracht ist. Vf. bespricht die Vorteile der Schmelzmethode (vgl. vorst. Ref.) u. geht ferner auf die Widersprüche in der Errechnung der Sublimations- u. Verdampfungswärme bei verschiedenen Autoren ein. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 540—44. 1925.) SITTIG.

E. Lange und **F. Dürr**, *Über die Lösungswärme des Gipses im Löslichkeitsmaximum.* (Vgl. S. 30). Vff. bestimmten am *Gips* bei vier verschiedenen Tempp. (22,5°, 27,8°, 33,4°, 37,6°) die *Lösungswärmen* u. beweisen damit die Gültigkeit der Beziehung zwischen Lösungswärme u. Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit im Löslichkeitsmaximum $\frac{d \ln c}{dT} = \frac{-L}{RT^2}$ bezw. $\frac{d \ln c}{dT} = \frac{-L}{i \cdot RT^2}$ für Elektrolyte. Ferner zeigten Vf., daß entgegen einer Behauptung von COLSON (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1041; C. **1925**. I. 606), der Nullwert bei der Temp. gemessen wurde, bei der das Löslichkeitsmaximum liegt, wie es von der Formel verlangt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 129—39. 1925. München.) GOTTFRIED.

J. J. van Laar, *Über das Verhältnis der inneren latenten Verdampfungswärme zur molekularen Oberflächenenergie, in Zusammenhang mit dem modifizierten Gesetze der übereinstimmenden Zustände.* Mathemat.-physikal. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 803—15. 1925. Tavel sur Clarens.) K. WOLF.

M. Orrok, *Beitrag zur Kenntnis des Dampfes.* Den anläßlich der 3. Jahresversammlung des amerikan. Forschungsinstituts mitgeteilten Untersuchungsergebnissen entnimmt Vf. die Berichte der HARVARD-Universität, des Technolog. Instituts von Massachussets u. des Bureau of Standards, die sich mit den Eigenschaften des überhitzten Dampfes befassen u. diese durch ein Formelsystem nach Art desjenigen von CALLENDAR-GOODENOUGH-HECK näher kennzeichnen. Wichtig für diesen Zweck sind folgende Punkte: Man muß 1. die Ansicht fallen lassen, daß der Ausdruck *Kovolumen* (vgl. TRAUBE, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **40**. 372; C. **1904**. II. 682) nur eine theoret. Bezeichnung sei; 2. einen Korrekturfaktor einführen, der mindestens 3 verschiedene Einzelbegriffe umfaßt, von denen der eine, eine Funktion von Temp. u. Druck, in den Formeln von GOODENOUGH-HECK nicht vorkommt; 3. die Gaskonstante durch ein individuelles Zusatzglied erweitern. (Chaleur et Ind. **6**. 405—10. 1925.) SPLITTGERBER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

P. P. von Weimarn, *Die Fällungsgesetze.* Vf. erläutert die in seinen früheren Arbeiten (vgl. Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide **2**. 76. **4**. 133; C. **1907**. II. 1293. **1909**. I. 74) aufgestellten Fällungsgesetze, die die Beziehungen der Größe der einzelnen gefällten Krystalle zu der Konz. der reagierenden Lsgg. behandeln, ferner den Einfluß von Löslichkeit u. Zeit auf die Größe der Krystalle festlegen. Es werden genaue Daten über die Fällungsverhältnisse von $BaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 3H_2O$, $SrSO_4$, Ag_2SO_4, $AgC_2H_3O_2$ in wss. u. alkoh. Dispersionsmitteln angegeben. — Andere, aber analoge Gesetze gelten für die Einflüsse, die die durchschnittliche Größe von Ultramikrokrystallen u. Aggregaten von Ultramikrokrystallen regeln. Als Beispiel wird die Dispersoidsynthese von *Se* (Eingießen von Anilin oder Chinolinlsgg. des Se in A.) studiert u. graph. dargestellt. — Es wird ferner die Abhängigkeit der Größe der Adsorption eines Salzes durch ein gegebenes Adsorbens von der Löslichkeit dieses Salzes in verschiedenen Medien untersucht. Als Adsorbens wurde $BaSO_4$ verwendet. Die untersuchten Salze waren: $Al_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, $BaCl_2$, in verschiedenen Konzz. in wss. Lsgg. u. in Lsgg. von 10, 20 u. 40%ig. A. — Schließlich werden noch Daten u. Kurven angegeben über die Beeinflussung der *Lebensdauer* disperser Lsgg. durch eine zunehmende Elektrolytkonz. im Dispersionsmittel. Von den zahlreichen Einflüssen sind die elektr. die stärksten. Der Einfluß von Elektrolyten ist das Ergebnis einer großen Zahl von Prozessen u. sehr kompliziert. — Es werden die „Lebenskurven" (konstruiert aus Lebensdauer u. Elektrolytkonz.), von dispersen *S-Lsgg.* (die durch Zerreiben von S mit Traubenzucker erhalten wurden) angegeben, ebenso die von dispersen Lsgg. von $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ in W. (Chem. Rev. **2**. 217—42. 1925.) LASCH.

Josef Reitstötter und **Grete Lasch**, *Über die Konzentration von Eiweißlösungen und anderen Solen hydrophiler Kolloide mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Angeregt durch eine Publikation von BECHOLD u. ROSENBERG (S. 555) veröffentlichen Vff. Verss. aus dem Jahre 1919, die ein ähnliches Thema behandeln u. zu der Patentschrift D. R. P. 333575; C. **1921**. II. 924 führten. — Es wird eine Methode angegeben, um Eiweißlsgg. u. andere hydrophile Kolloide mit Hilfe des elektr. Stromes (*Elektrophorese*) weitgehendst zu konzentrieren. Diese Konzentrationsmethode ist mit einer Befreiung der Kolloide von Elektrolyten verbunden, wobei sie gleichzeitig einem Auswaschprozeß von anderen hochdispersen Kolloiden

unterworfen werden können. (Biochem. Ztschr. **165**. 90—95. 1925. Sero-bakteriolog. Inst. der Elektro-Osmose A. G. Berlin.) LASCH.

S. E. Sheppard, *Plastizität in Beziehung zu Gelatine.* Es wird an der Hand eigener u. der Arbeiten anderer Vff. (BINGHAM, BACHMANN, MARDLES, OAKES, LOEB, DAVIS, BOGUE, ROHLOFF u. SHINJO, FREUNDLICH u. SEIFRIZ, RANKINE) dargelegt, inwieweit plast. Eigenschaften an Gelatinesolen u. Gelen studiert worden sind. (Journ. Physical Chem. **29**. 1224—32. 1925.) GERNGROSS.

Robert H. Bogue, *Plastizität und Struktur in Gelatinesystemen.* Es ist schon früher mittels des Mc Michaelschen Torsionsviscosimeters gezeigt worden, daß bei verschiedenen Tempp. u. Konzz. Gelatinesole elast. Eigenschaften, d. h. plast. Fließen, Widerstand gegen Deformation äußern. (BOGUE, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1313 [1922]; C. **1923**. I. 489.) Bei abnehmender Temp. beginnt die Äußerung der Plastizität von 25%ig. Solen bei 34°; von 20%ig. bei 33°; von 10%ig. erst bei 29°. Wenn man annimmt, daß die Plastizität der Ausdruck einer interfibrillaren Elastizität ist u. daß die Elastizität durch die Länge u. Zahl der bei sinkender Temp. sich vermehrenden Mizellarfäden der Gelatine bestimmt ist, (BOGUE, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 1343 [1922]; C. **1923**. I. 489) so kann man die oben genannte Konz.- u. Temp.-Abhängigkeit der Plastizität der Gelatinesole verstehen. Eine bestimmte Temp., bei welcher der Übergang von Sol in Gelform stattfindet, existiert nicht. (Journ. Physical Chem. **29**. 1233—38. 1925. Whashington.) GERNGROSS.

F. de Block, *Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.* FERGUSON (Philos. Magazine [6] **31**. 37; C. **1916**. I. 728) stellt für die Beziehung zwischen Temp. u. *Oberflächenspannung* von Fll. folgende Formel auf: $\alpha = \alpha_0 (1 - b\,\Theta)^n$, wobei $b = 1/\Theta_k$ u. Θ_k die krit. Temp., n eine Konstante vom Werte 1,2 bedeutet, u. prüft diese Formel für 14 C-Verbb. u. Tempp. von 20—280°. Vom Vf. wird diese Formel auf die von JAEGER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **101**. 1; C. **1918**. I. 325) erhaltenen Werte der Oberflächenspannung von 11 C-Verbb. bei Tempp. von —79—176° angewendet u. ferner auf die Oberflächenspannungswerte von verflüssigten Gasen bei Tempp. von —258,5 bis 50°. Es wurden neu untersucht: *Schwefelkohlenstoff*, *Brombenzol*, *Jodbenzol*, *Toluol* u. *Pyridin*. Es zeigte sich, daß nur diejenigen Oberflächenspannungswerte, bei denen die Fl. in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf steht, der Formel genügen. Deshalb kann man aus der Anwendung der Formel auf die von JAEGER bei Berührung mit N gefundenen Zahlen keinen Schluß auf Geltung bei niedrigen Tempp. ziehen. Für die verflüssigten Gase wurde eine gute Übereinstimmung mit der Formel von FERGUSON gefunden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 292—300. 1925.) LASCH.

F. de Block, *Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.* II. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Die Formel für die Oberflächenspannung $d = k(\vartheta^k - \vartheta)^n$ wird auf eine Anzahl verflüssigter Gase angewendet. Es werden untersucht: N_2, O_2, CO, Ar, C_2H_2, *Äthylenoxyd*, *Dimethyläther*, $NOCl$ u. es zeigt sich, daß die angegebene Beziehung für die engen Temp.-Grenzen, bei denen untersucht wurde, ziemlich genau zutrifft. — Es wurden ferner die logarithm. Kurven, die sich aus den Werten von JAEGER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **101**. 1; C. **1918**. I. 325) für CCl_4, $(C_2H_5)_2O$, $HCOOC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$, $C_3H_7COOC_2H_5$, C_6H_5Cl ergaben mit den Werten, die RAMSAY u. SHIELDS (Ztschr. f. physik. Ch. **12**. 433 [1893]) u. RAMSAY u. ASTON (Ztschr f. physik. Ch. **15**. 98 [1894]) fanden, verglichen. Durch diesen Vergleich wird die Annahme bestätigt, daß nur diejenigen Oberflächenspannungswerte, die in Berührung mit dem gesätt. Dampf gemessen sind, der angegebenen Formel genügen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11**. 353—60.) LASCH.

F. de Block, *Untersuchung über die Oberflächenspannung wässriger Lösungen des Halogensalze von Alkalimetallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. mißt die Oberflächenspannung von *LiCl*, *LiBr*, *LiJ*, *NaCl*, *NaJ*, *KCl*, *KBr*, *KJ*, NH_4Cl mit dem Stalagmometer bei n. Temp. u. Konzz. zwischen $n/2$ u. fast gesätt. Lsg. — Vf. drückt die Oberflächenspannung als Funktion der Konz. (Gewicht) folgendermaßen aus:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta C + \gamma C^2.$$

C = Konz., α = Oberflächenspannung der Lsg., α_0 = Oberflächenspannung des W. oder für Volumkonz. analog der Formel von Volkmann:

$$\alpha = \alpha_1 C_1^2 + 2\alpha_{12} C_1 C_2 + \alpha_2 C_2^2.$$

C_1 u. C_2 sind die Konzz. des Lösungsm. für die Einheit der Lsg. ($C_1 + C_2 = 1$), α_1 = Oberflächenspannung des Lösungsm., α_{12} = für das gel. Salz charakterist. Konst. — Die Resultate wurden graph. dargestellt u. durch Interpolation die Oberflächenspannung für die Konz. 100 = reines Salz berechnet. Indem die Konz. auf 3 verschiedene Arten (Gew., Vol., Grammolekül) dargestellt u. die so erhaltenen Werte verglichen werden, ergab sich, daß man so keine brauchbaren Werte für die Oberflächenspannung des reinen Salzes erhalten kann. Es werden folgende Schlüsse gezogen: Die von Volkmann (Wied. Ann. **16.** 334 [1882]) gegebene Deutung der Volkmann-Poissonschen Formel ist unrichtig. Die Hypothese von Volkmann, die als Kriterium für die Löslichkeit eines Salzes das Verhältnis $\alpha_{12}/{}^1/_2(\alpha_1 + \alpha_2)$ setzt, wird durch die Verss. nicht bestätigt. Vf. gibt als Kriterum für die Löslichkeit eines Salzes das Verhältnis der Oberflächenspannung der gesätt. Lsg. zu α_{12} an. Die Regel von Quincke (Pogg. Ann. **160.** 562 [1877]) wird bestätigt. Die Oberflächenspannung der Li-Salze zeigt einige Abweichungen von den anderen Halogensalzen der Alkalimetalle. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **11.** 333—53. 1925. Gand, Univ.) Lasch.

L. B. Becking und **M. I. Gregersen**, *Die Wirkung des Lichts auf die Durchlässigkeit von Lecithin.* Kollodium-Lecithinmembran trennt KCl-Lsg. u. dest. W., Zunahme der elektr. Leitfähigkeit der 2. Zelle dient als Maß der stattgehabten Diffussion. Kurven der Leitfähigkeits-Zeit verlaufen unter n. Bedingungen gleichmäßig, zeigen aber eine Ausbuchtung, wenn einige Min. intensiv belichtet wird. Zunahme der Leitfähigkeit als Beweis, daß die Permeabilität des Lecithins bei Belichtung zunimmt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. **22.** 130—33. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 181. 1925. California, Labor. f. econom. biol. Ref. Gyemant.) Opp.

J. Bancelin, *Untersuchungen über die Adsorption gelöster Stoffe.* 1. Es wurde die Adsorption einiger Farbstoffe am Glas gemessen, indem man 0,2—0,3 cm dicke Glasstäbe mit den Farbstofflsgg. bespülte u. die Konz. der Lsg. vor u. nach dem Bespülen colorimetr. bestimmte. Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge u von der Konz. c befriedigt die Gleichung von Perrin: $u = k_1 \frac{k_2 c}{1 + k_2 c}$ (k_1 u. k_2 Konstanten). Die Adsorption erfolgt in weniger als 30 Sek.; die Auflsg. des adsorbierten Farbstoffs in reinem W. beträchtlich langsamer. Der Einfluß der [H'] der Lsg. u. der Temp. ist je nach dem Farbstoff (*Krystallviolett*, *Methylenblau*, *Fuchsin*) verschieden. — 2. 20 Deckgläser wurden mit Farbstofflsgg. bespült, worauf ihre Färbung im Colorimeter gemessen wurde. Nimmt man an, daß die makroskop. Oberfläche der Glasstäbe bezw. der Deckgläser mit der wahren zusammenfällt, so berechnen sich die pro 1 qcm adsorbierten Mengen zu (Krystallviolett) $1{,}4—10 \cdot 10^{-8}$ g im ersten, $1{,}3—8{,}8 \cdot 10^{-8}$ g im zweiten Falle. — 3. Die Adsorption von *NaCl* am Glas, wobei die Konz. nephelometr. (AgCl) bestimmt wurde, ergab eine Freundlichsche Isotherme. Eine $FeCl_3$-Lsg. zeigte nach der Adsorption am Glas verschiedene Konzz. von Cl' (nephelometr. als AgCl bestimmt) u. $Fe^{\cdots}$ [colorimetr. als $Fe(SCN)_3$ bestimmt]; desgleichen eine Lsg. von $PbCl_2$; vielleicht sollten derartige Messungen die Adsorption einzelner Ionen zu messen gestatten. — 4. Man ließ Luftblasen

durch ein Rohr mit einer homogenen Farbstofflsg. perlen u. maß darauf die Konz. des Farbstoffes im unteren u. im oberen Teil des Rohres: die letztere war größer, weil die Luftblasen den Farbstoff unten adsorbierten u. oben beim Platzen wieder abgaben. 1 qcm der Oberfläche einer Luftblase adsorbierte ca. 10^{-8} g Farbstoff, u. zwar beinahe unabhängig von der Konz. Andererseits wurde nach der Tropfengewichtsmethode die Oberflächenspannung der entsprechenden Farbstofflsgg. gemessen. Die beiden Beststt. ermöglichen die Prüfung der Gibbs-Thomsonschen Adsorptionsformel, die auch mit Genauigkeit von ca. 50% bestätigt wird. — 5. Man ließ ähnlicherweise Hg-Kügelchen in der Farbstofflsg. fallen u. stellte die dadurch bewirkte Konzentrationsänderung fest. Die pro 1 qcm adsorbierte Menge ergab sich wieder zu ca. 10^{-8} g. Man bestimmte auch die Grenzflächenspannung Hg | Farbstofflsg. u. fand, daß die Gibbssche Formel Abweichungen bis 600% liefert, die aber auch durch Ungenauigkeit der Verss. hervorgerufen werden können. (Journ. de Chim. physique **22**. 518—55. 1925.) Bikerman.

A. F. Joseph, *Die Wirkung von Kieselsäure auf Elektrolyte.* Vf. kann die von Mukherjee (Nature **116**. 313; C. **1925**. II. 1940) gefundene Adsorption von *HCl* durch SiO_2 nicht nachweisen u. macht darauf aufmerksam, daß nach Mukherjee dargestellte SiO_2 große Mengen Feuchtigkeit adsorbiert enthält, die eine Verdünnung der Säurelsgg. bewirken. Vf. hat seine Werte demgemäß korrigiert. (Nature **117**. 17. Khartoum, Wellcome Tropical Res. Labor.) Josephy.

N. R. Dhar, *Viscosität von Kolloiden in Gegenwart von Elektrolyten.* Vf. stellt an Hand von eigenen, früher veröffentlichten Verss. u. Verss. anderer Forscher folgende Behauptungen auf, die er durch zahlreiches Material zu stützen sucht. 1. Der ungeladene Stoff ist stärker hydratisiert als das Sol aus dem betreffenden Stoff. 2. Je größer die Hydratation einer Substanz ist, um so größer ist ihre Viscosität. 3. Wenn ein Sol ein Ion absorbiert, das die gleiche Ladung wie das Sol trägt, wird die Ladung des Sols vermehrt, aber seine Viscosität wird abnehmen. (Journ. Physical Chem. **29**. 1556—67. 1925. Univ. Allahabad.) Haase.

B. Anorganische Chemie.

Georg Müller, *Untersuchungen über die unterchlorige Säure und die Alkalihypochlorite. Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung von Dietzel und Schlemmer.* Nachweis eines Irrtums von Dietzel u. Schlemmer (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **145**. 381; C. **1925**. II. 1138) verursacht durch Verwechslung von Äquivalent- u. Mol.-Gew. (vgl. auch O. v. Deines, S. 853.) (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 401—02. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) Ulmann.

Wl. Kistiakowsky, *Über das Rosten des Eisens.* Die physikal. Grundlagen des Rostens des Fe bestehen in dem Studium der B. u. des Zerreißens einer dünnen Oxydhaut an der Oberfläche. Das erste Stadium ist die B. einer glasartigen Oxydhaut, welche beim Bedecken der ganzen Oberfläche Passivierung hervorruft. Durch Zerreißen derselben (Krystallisation usw.) bilden sich Poren u. dadurch eine ungleichmäßige Oberfläche, welche in Elektrolyten Lokalströme u. an der Luft Rostbildung hervorruft. Vf. unterscheidet die 5 Zustände überaktiv (Spannung 0,9 bis 0,5 V wie eine (Pt)H_2-Elektrode), aktiv (0,5—0,4 V), subaktiv (0,4—0,2 V), subpassiv (0,2 bis —0,2 V) u. passiv (—0,2 bis —0,9 V) wie eine (Pt)O_2-Elektrode). Häutchen mit größeren Poren entsprechen dem subaktiven, solche mit kleineren dem subpassiven Zustand. Diese Zustände sind das Gebiet der Rostbildung. Auch metall. glänzendes Eisen ist mit dem Häutchen bedeckt. Opt. Vergleiche polierter u. passivierter Eisenoberflächen zeigen nur einen graduellen Unterschied in der Dicke u. vielleicht auch der Zus. des Häutchens. Die von Bridgman entdeckte spontane Amalgamierung eines bei Abwesenheit von O_2 unter Hg gebrochenen Stahlstabs

zeigt, daß der n. Zustand des Fe ein aktiver ist u. daß der O_2 das Fe erst passiviert. Die beschleunigende Wrkg. der CO_2 in neutralen Elektrolyten ist eine depolarisierende. In Na-haltigen Elektrolyten bildet sich auf den passiven Stellen Na_2CO_3 u. auf den akt. Fe-Salz. Durch Diffussion setzen sich diese nun wieder um. Es entsteht Rost. In einer Lsg. von Na_2SO_4:

$$Fe + CO_2 + {}^1/_2O_2 + Na_2SO_4 = Na_2CO_3 + FeSO_4$$
$$Na_2CO_3 + FeSO_4 + H_2O = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2 + CO_2$$
$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = 2FeO(OH) + H_2O.$$

Das Anfressen des Fe in CO_2- u. O_2-haltigen Elektrolyten läßt sich demonstrieren. Es scheiden sich bei geeigneten Konzz. an den passiven Stellen Krystalle von Na_2CO_3 aus. Die Auflösung geht so rasch, daß sie an die in Säuren erinnert. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 625—31. 1925. Leningrad, Polytechn. Inst.) Enszlin.

J. Böhm, *Über Aluminium- und Eisenhydroxyde.* I. Vf. untersucht Hydroxyde des Al u. Fe^{III} röntgenograph. nach der Methode von Debye-Scherrer u. vergleicht sie mit den Röntgenbildern natürlich vorkommender Hydroxyde der beiden Metalle. — Mit kaltgefälltem $Al(OH)_3$ gesätt. Alkalialuminatlsgg. scheiden nach tagelangem Stehen krystalline Massen von der Zus. $Al(OH)_3$, das sog. Bonsdorffsche $Al(OH)_3$ aus; die Röntgenaufnahme ergab das Interferenzmuster des *Hydrargillits.* Kalt gefällte Al-Hydroxyde ergaben keine Krystallinterferenzen, hingegen wiesen die aus sd. Lsgg. von Al-Salzen mit NH_3 gefällten Gele Interferenzen auf, die mit denen des Bauxits übereinstimmen. — Für den *Bauxit* wird die Formel AlOOH nachgewiesen. — Braunschwarze Fe-Hydroxydgele, die aus kalten $FeCl_3$-Lsgg. mit NH_3 oder KOH gefällt wurden, erwiesen sich als amorph. Die beim Fällen in der Siedehitze erhaltenen Gele zeigen nur Andeutungen eines Röntgenogramms, das aber nicht dem Hydroxyd zugehört, sondern vermutlich einem bas. Chlorid. Durch „Altern" gehen die Hydroxyde unter Farbänderung in Fe_2O_3 über. Ein dem *Goethit*, FeOOH, analoges Fe-Gel erhielt Vf., indem er das Gel 2 Stdn. lang mit 2-n. KOH im Autoklaven auf 150° erhitzte; dieses Präparat gab deutlich ein Goethit-Diagramm mit scharfen Linien. — Ferner untersucht Vf. die Sole des Al- u. Fe^{III}-Hydroxyds röntgenograph. Die hierbei auftretenden sehr unscharfen Krystallinterferenzen sind bei der Tonerde Bauxitlinien, beim Fe solche des bas. Chlorids bezw. des Goethits. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 203—16. 1925. Berlin-Dahlem.) Gottfried.

R. Weinland, Irma Lang und **Heinrich Fikentscher**, *Über Fluorosalze des Aluminiums, dreiwertigen Eisens und Chroms.* Zweck der Arbeit ist zu untersuchen, ob die Fluorosalze des Al, Fe^{III} u. Cr^{III} in ihren Fluoroanionen eine wechselnde Koordinationszahl (KZ.) besitzen. Aus der großen Anzahl der dargestellten Fluorosalze ergibt sich, daß beim Cr^{III} ausschließlich die KZ. 6, beim Fe^{III} u. Al hauptsächlich die KZ. 6, in wenigen Fällen aber auch die KZ. 4 auftritt. Dieser Wechsel der KZ. kann mit dem der Valenz in der Hinsicht verglichen werden, daß die Fluorosalze des Fe^{III} u. Al mit der höheren KZ. aus Lsgg. erhalten werden, die an dem positiven Metallfluorid reich sind, während die mit der KZ. 4 aus Lsgg. sich ausscheiden, die an dem positiven Metallfluorid oder Fluorid einer organ. Base arm sind. Hergestellt wurden die nachstehenden Verbb.

Nach Verss. von **J. Lang**: A. Fluoro-aluminiate: *Hydrazinsalz*, $[AlF_5]H_2 \cdot NH_2 \cdot NH_2$, weißes Pulver; *Pyridinsalz*, $[AlF_5]H_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot H_2O$, Tafeln; *Äthylendiaminsalz*, $[AlF_5]H_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2 \cdot H_2O$, vierseitige würfelartige Krystalle; *Guanidinsalz der Tetrafluoro-aluminiumsäure*, $[AlF_4]H \cdot CN_3H_5 \cdot {}^1/_2H_2O$, weißes krystallines Pulver; *Guanidinsalz der Pentafluoro-aluminiumsäure*, $[AlF_5]H_2 \cdot (CN_3H_5)_2$, Oktaeder; *Guanidinsalz der Hexafluoroaluminiumsäure*, $[AlF_6]H_3 \cdot (CN_3H_5)$, weißes krystallin. Pulver; *Kaliumsalz der Pentafluoro-aluminiumsäure*, $[AlF_5]K_2 \cdot 2H_2O$, feines Pulver.

Nach Verss. von **H. Fikentscher**: B. Fluoro-ferriate: *Guanidin-pentafluoro-*

aquo-ferriat, $\left[Fe\begin{smallmatrix}F_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right]H_2 \cdot 2CN_3H_5$, weißes Pulver; *Äthylendiaminpentafluoro-aquoferriat*, $\left[Fe\begin{smallmatrix}F_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right]H_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$, blaßrote, krystallin. Krusten; *Pyridin-pentafluoro-aquo-ferriat*, $\left[Fe\begin{smallmatrix}F_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right]H_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot 2H_2O$, blaßrosafarbige Säulen; *Pyridin-tetrafluoroferriat*, $[FeF_4]H \cdot C_5H_5N \cdot H_2O$, grünlichweißes, krystallin. Pulver; *Kalium-tetrafluoroferriat*, $[FeF_4]K$, grünlichgraufarbiges, krystallin. Pulver; *Ammoniumtetrafluoro-ferriat*, $[FeF_4]NH_4$, schmutzigweißes, krystallin. Pulver; *Silber-pentafluoro-aquoferriat*, $\left[Fe\begin{smallmatrix}F_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right]Ag_2 \cdot 2H_2O$, farblose Krystallaggregate; *Thallium-pentafluoro-aquo-ferriat*, $\left[Fe\begin{smallmatrix}F_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right]Tl_2 \cdot 2H_2O$, rosafarbige Säulchen; *Hexaquo-cadmiumpentafluoro-aquo-ferriat*, $\left[Fe\begin{smallmatrix}F_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right]Cd(H_2O)_6$, schwach rosa Kryställchen; *Hexaquo-cupro-hexafluoroferriat*, $[FeF_6]_2[Cu(H_2O)_6]_3$, blaue Kryställchen; *Guanidin-hexafluoro-chromiat*, $[CrF_6]H_3 \cdot 3CN_3H_5$, smaragdgrüne Kryställchen. In einem Anhang berichten Vff. noch über das schon von Berzelius aus einer Lsg. von $Fe(OH)_3$ in HF erhaltene Ferrifluorid-4,5-hydrat $FeF_3 \cdot 4{,}5H_2O$, dem von anderer Seite die Formel $2FeF_3 \cdot FeF_2 \cdot 10H_2O$ zugeschrieben wurde. Vff. stellen fest, daß das so dargestellte Salz frei von Fe^{II} ist u. ihm danach die Berzeliussche Formel zukommt. Bzgl. der Konstitutionsformel dieses Salzes kommen Vff. auf Grund chem. Unters. u. Leitfähigkeitsbestimmungen zu der Formel $\left[Fe\begin{smallmatrix}F_3\\(H_2O)_3\end{smallmatrix}\right] + 1{,}5H_2O$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 47—67. 1925. Würzburg.) Gottfried.

A. Raynaud, *Über das Uranyloxalat (Erwiderung an Colani)*. (Vgl. Colani, S. 39.) Vf. hat schon 1914 gefunden, daß $UO_2 \cdot C_2O_4 \cdot 3H_2O$ 2 Moll. W. bei 100 bis 120° in 10 Stdn. verliert, während das dritte Mol. nur bei 250° in 4 Stdn. entweicht. Dementsprechend werden die ersten 2 Moll. W. rasch, das dritte wird nur sehr träge aufgenommen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1375—76. 1925.) Bkm.

Picon, *Über die Wismutnitrate*. Ausführlichere Anleitung zur Darst. früher beschriebener Salze (vgl. S. 861). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1365—75. 1925.) Bikerman.

R. Weinland und **Helene Sperl**, *Über Brenzcatechinverbindungen einiger 2-, 3- und 4-wertiger Metalle*. Folgende Brenzcatechinverbb. wurden von Vff. hergestellt: I. *Basisches Natrium-tribrenzcatechinatomanganiat*, $[Mn(C_6H_4O_2)_3]Na_3 + {}^1/_2NaOH + 6H_2O$, schwarzes Pulver, l. in W. mit tiefblauer Farbe; II. *Kalium-tribrenzcatechinato-manganiat*, $[Mn(C_6H_4O_2)_3]K_3 + 3H_2O$; III. *Ammonium-tribrenzcatechinato-manganiat*, $[Mn(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_2 + 5H_2O$, graugrünes Krystallpulver; IV. *Basisches Mangano-brenzcatechinat*, $Mn_6(OH)_2 \cdot (C_6H_4O_2)_5 + 10H_2O$, farbloses Pulver; V. *Pyridindibrenzcatechinato-manganoat*, $4[Mn(C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2$, farblose Nadeln; VI. *Pyridindibrenzcatechinato-nickeloat*, $4[Ni(C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot Pyr_2 + C_6H_4(OH)_2$, graugrünes Pulver; VII. *Pyridin-dibrenzcatechinato-zinkoat*, $[Zn \cdot (C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot Pyr_2$, weißes Pulver; VIII. *Pyridin-chloro-brenzcatechinato-stannoat*, $\left[\begin{smallmatrix}Sn(C_6H_4O_2)\\Cl\end{smallmatrix}\right]H \cdot Pyr$, schwefelgelbes Pulver; IX. *Pyridin-brenzcatechin-thoriumverb.*, $[Th(OC_6H_4O)_4]H_4 \cdot Pyr_2$, gelbes Pulver; X. *Pyridin-brenzcatechin-zirkonverb.*, $2([Zr(C_6H_4O_2)_3]H_2 \cdot Pyr) + C_6H_4(OH)_2 \cdot Pyr$, gelbes Pulver; XI. *Pyridindibrenzcatechinato-aluminiat*, $[Al(C_6H_4O_2)_2]_4H \cdot Pyr + H_2O$, weißliches Pulver; XII. *Wismutbrenzcatechinverb.*, $H_4C_6O_2BiOC_6H_4OH$, citronengelbes krystallin. Pulver; XIII. *Wismutnitratbrenzcatechinverb.*, $Bi(OC_6H_4OH)_2NO_3$, goldgelbe Nadeln. Bzgl. Konst. u. Darst. muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 69—83. 1925. Würzburg.) Gottfried.

R. Weinland und **Hermann Schlaich**, *Über Acetato (Formiato)-Kationen des Cadmiums, Mangans, Bleis und der Erdalkalimetalle.* Folgende neuen Verbb. wurden hergestellt: *Cadmium-acetato-pikrat*, $[Cd_2\,ac_2]pikr_2 + CH_3COOH + 3H_2O$ ac = $CH_3 \cdot COO$; pikr = Rest d. Pikrinsäure), dunkelgelbe Tafeln; *Cadmium-acetato-p-nitrophenolat*, $[Cd_2\,ac_2](OC_6H_4NO_2)_2 + 2C_6H_4(NO_2)OH + CH_3 \cdot COOH + 6H_2O$, blaßgelbliche Tafeln; *Dicadmium-acetato-perchlorat-acetat*, $\left[Cd_2\,ac_2\right]^{ClO_3}_{ac} + 3H_2O$, farblose Nadeln; *Cadmium-acetato-nitrat*, $[Cd_2\,ac_2](NO_3)_2 + 3H_2O$, farbloses krystallin. Pulver; *Tricadmium-acetato-perchlorat*, $[Cd_3\,ac_4](ClO_4)_2 + 2H_2O$, weißes Pulver; *Cadmium-formiato-pikrat*, $[Cd_2(HCOO)_2]pikr_2 + 6H_2O$, gelbe Aggregate; *Mangano-acetato-pikrat*, $[Mn_2\,ac_2]pikr_2 \cdot 2CH_3 \cdot COOH$, dunkelorangerote Tafeln; *Mangano-acetato-p-nitrophenolat*, $[Mn_3\,ac_4] \cdot (OC_6H_4NO_2)_2 + CH_3 \cdot COOH + 9H_2O$, fleischfarbige Platten; *Blei-acetato-p-nitrophenolat*, $[Pb_2ac_2](OC_6H_4NO_2)_2 + 2CH_3COOH$, sehr schwachgelbliche Säulen; *Barium-acetato-p-nitrophenolat*, $[Ba_2\,ac_2](OC_6H_4NO_2)_3 + 2CH_3COOH + 6H_2O$, blaßgelbliche Tafeln; *Strontium-acetato-p-nitrophenolat*, $[Sr_2\,ac_2](OC_6H_4NO_2)_2 + 2CH_3COOH + 6H_2O$, blaßgelbliche Säulen u. Tafeln; *Calcium-acetato-p-nitrophenolat*, $[Ca_2\,ac_2](OC_6H_4NO_2)_2 + 2CH_3 \cdot COOH + 4H_2O$, blaßgelbliche Platten. — Außerdem werden die krystallograph. Daten folgender Verbb. mitgeteilt: *Tetraplumbo-tetrol-perchlorat* + Na-Perchlorat, $Pb_4(OH)_4(ClO_4)_4 + NaClO_4 + 3H_2O$, *Diformiato-dibarium-nitrat*, $[Ba_2(HCOO)_2](NO_3)_2 + 2H_2O$; *Diformiato-dibarium-formiat-perchlorat*, $[Ba_2(HCOO)_2](HCOO)(ClO_4) + H_2O$ u. *Triacetato-triceropikrat-acetat*, $[Ce_3(CH_3COO)_3](pikr_3)(CH_3COO_3) + 3H_2O$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 35—46. 1925. Würzburg.) Gottfried.

W. Manchot, *Über das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Palladium- und Platinsalze und eine darauf beruhende Trennung von Palladium und Platin. Über Metallkohlenoxydsalze.* XII. (Vgl. S. 611.) Im Anschluß an frühere Verss. über die CO-Verbb. der Platinmetalle prüft Vf. die älteren Angaben über die *CO-Verbb. des Pt u. Pd* nach, wobei die Existenz der von Schützenberger (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **10**. 188 [1868]) entdeckten CO-Verbb. des Pt bestätigt wurde, während sich die von Fink (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 646 [1898]) beschriebenen CO-Verbb. des Pd als ident. mit den Pt-Verbb. von Schützenberger erwiesen, da Fink offenbar mit stark Pt-haltigem Pd gearbeitet hat. Beim Überleiten von CO über reinstes $PdCl_2$ erfolgte selbst bei beginnender Rotglut keine Sublimation von CO-Verbb.; das Sublimat erwies sich als $PdCl_2$. Die gleiche Erscheinung wurde mit $PdCl_2$ auch im Cl-Strom ohne CO beobachtet. Bei Verwendung von nicht ganz trockenem $PdCl_2$ erfolgte mit CO schon bei 250° merkliche Red., welche bei Temperatursteigerung vollständig wurde. Auch hier wurde kein CO-haltiges Sublimat beobachtet. Bei Verwendung von Pt-haltigem Pd wurde dagegen ein CO-haltiges Prod. erhalten, das jedoch aus CO-Verbb. des dem Pd beigemengten Pt bestand. Die von Fink beschriebenen 3 CO-Verbb. des Pd existieren demnach nicht, sondern sind mit den 3 CO-Verbb. des Pt von Schützenberger ident., welche folgende Zuss. u. FF. haben: $PtCl_2, CO$, F. 194°; $PtCl_2, 2CO$, F. 142°; $PtCl_2, 3CO$, F. 130°. — Auf Grund vorstehender Ausführungen kann man mit Leichtigkeit kleine Mengen von *Pt* neben *Pd* sowohl qualitativ nachweisen, als auch quantitativ bestimmen, sowie präparativ Pd von Pt befreien. Zu diesem Zwecke leitet man über das trockne Gemisch von $PdCl_2 + PtCl_2$ bei 250° so lange trocknes CO, bis sich das Sublimat nicht weiter vermehrt. Hierbei gehen gleichzeitig eventuell vorhandene Beimengungen von Ru, Rh u. Os in Form von CO-Verbb. über. — Dieses eigenartige Verh. des Pd im Vergleich zu den anderen Platinmetallen macht es wahrscheinlich, daß auch Pd bei der Red. mit CO (welche nur in Ggw. von W. erfolgt) intermediär eine CO-Verb. bildet; nur scheinen die Bedingungen, unter welchen der zur Red. führende Zerfall der CO-Verb. eintritt,

nahe mit den Bedingungen zusammenfallen, wo primär die Anlagerung von CO stattfindet. Dafür spricht auch die verschiedene Stabilität der CO-Verbb. der übrigen Platinmetalle gegen W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2518—21. 1925. München, Techn. Hochsch.) ZANDER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Harry Berman, *Bemerkungen über den Dachiardit.* Das Mineral hat seinen Namen nach dem italien. Forscher D'ACHIARDI. Die farblosen, monoklinen Krystalle bilden 8-seitige, mimet. Viellinge, sie stammen aus den Granitpegmatiten von San Piero in Campo, Elba, u. gehören zur Gruppe der Zeolithe. Das Achsenverhältnis ist $a : b : c = 2{,}4786 : :1 : 1{,}3663$; $\beta = 72^0 11'$, die Härte 4—4,5, die D. 2,165 u. die Lichtbrechung α 1,492, β 1,496 u. γ 1,500. Die chem. Zus. der Krystalle, welche durch HCl zersetzt werden, ist $3(Ca, Na_2, K_2)\,0 \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 18\,SiO_2 \cdot 14\,H_2O$. (Amer. Mineralogist **10.** 421—28. 1925.) ENSZLIN.

Harry Berman, *Die Identität des „Lehnerit" und Ludlamit.* Das von MÜLLBAUR (Ztschr. f. Krystallogr. **61.** 331; C. **1925.** I. 2299) als *Lehnerit* beschriebene bas. Fe-Mn-Mg-Phosphat von Hagendorf (Bayern) erweist sich nach den krystallograph. u. chem. Eigenschaften als ident. mit dem *Ludlamit.* In ihm ist nur ein Teil des $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Mn u. Mg ersetzt. (Amer. Mineralogist **10.** 428—29. 1925. Cambridge, Mass. Univ.) ENSZLIN.

Esper S. Larsen, *Die Identität des Ektropits und Bementits. Ektropit* ist nach seinen physikal. u. chem. Eigenschaften mit *Bementit*, ebenso wie mit Serpentin identisch. Man kann ihn als das Endglied der Manganserpentinreihe bezeichnen. Der Name Bementit hat die Priorität. (Amer. Mineralogist **10.** 418—21. 1925. Cambridge, Mass. Univ.) ENSZLIN.

Tullio Carpanese, *Epidot vom Monte Rosso di Verra (Gruppe des Monte Rosa).* (Vgl. S. 1386.) (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6]. **2.** 349—55. 1925.) GOTTFR.

Earl V. Shannon, *Magnesit und Kammererit von Lows Mine (Line Pit), Cecil County, Maryland.* Der *Magnesit* hat einen Gehalt von 2,50% $CaCO_3$. Nach der Struktur handelt es sich um ein aus amorphem Material, wahrscheinlich bas. $MgCO_3$ entstandenes Mineral. Der *Kammererit* hat einen Gehalt von 2,74% Cr_2O_3. (Journ. Washington Acad. of Sciences **11.** 434—38. 1925.) ENSZLIN.

Charles Palache und **Helen E. Vassar**, *Einige Mineralien von den Kupferlagerstätten von Keweenawan: Pumpellyit, ein neues Mineral: Sericit und Saponit.* Bei der Erforschung der Cu-Lager von Keweenawan, Peninsula, wurde ein neues Mineral *Pumpellyit*, genannt nach dem Erforscher dieser Gegend RAPHAEL PUMPELLY, gefunden. Es krystallisiert rhomb., in kurzen Fasern oder kleinen Tafeln von der Härte 5,5 u. der D. 3,2. Er ist blaugrün, opt. positiv mit α 1,698, β 1,700 u. γ 1,708 (je $\pm$ 0,005). Zus. $6\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 7\,SiO_2 \cdot 4\,H_2O$. Weiter wurden noch *Sericit* u. *Saponit* untersucht. (Amer. Mineralogist **10.** 412—18. 1925. Cambridge, Mass. Univ.) ENSZLIN.

Horace Freeman, *Die Entstehung sulfidischer Erze.* Es wird die Entstehung primärer sulfid. Erzlagerstätten besprochen. Zu diesem Zweck bestimmte Vf. die FF. von *PbS* (1130°), *FeS* (1000°), *ZnS* (1650°) u. Cu_2S (1100°). Diese Sulfide bilden mit dem unschmelzbaren Na_2S beim Schmelzen Doppelsulfide, deren FF. bedeutend niedriger liegen. Es ist bei *PbS* : Na_2S 650°, bei *FeS* : Na_2S 660°, bei *ZnS* : Na_2S 620°, bei Cu_2S : Na_2S 560°. Auch SiO_2 bildet mit Na_2S eine schmelzbare Verb., wahrscheinlich ein Natriumthiosilicat. Diese Doppelsalze sollen im Magma gel. sein. Beim Zutritt von W. zersetzen sich die des Ni, Cu, Pb, Zn u. Ag u. z. T. das des Fe allmählich oder rasch u. geben kolloidale Lsgg. der Sulfide, welche in Gelform übergehen u. später krystallisieren können. Fe wird aus einer Lsg. mit

Polysulfid als FeS_2 niedergeschlagen. Au, Sb, As u. auch ein Teil des Fe gehen als Doppelsulfide in Lsg. u. werden nachher durch O_2 oder CO_2 ausgefällt. So erklären sich die Au-haltigen Arsenopyrite. Na_2S wurde mit einem goldhaltigen Quarz geschmolzen, die Schmelze in W. gel., filtriert u. 14 Tage der Luft ausgesetzt. Es scheidet sich ein mit Au durchsetztes Gel von SiO_2 aus. Na_2S liefert auch mit CaS u. BaS Doppelsulfide. Es wird außerdem noch das natürliche V. von Na_2S in vulkan. Laven u. Schwefellagern besprochen. (Engin. Mining Journ.-Press **120**. 973—75. 1925.) Enszlin.

J. E. Spurr, *Alkalisulfide als Metallsammler.* Vf. betrachtet die Ausführungen von Freeman (vgl. vorst. Ref.) vom petrograph. Standpunkt. Er kommt zu dem Schluß, daß die Anschauung die Vorgänge der Erzabscheidung aus dem Magma sehr wohl erklärt u. daß damit die Unstimmigkeiten, die durch die Ausbildung der Erze entstehen, erklärt werden können. (Engin. Mining Journ.-Press. **120**. 975 bis 977. 1925.) Enszlin.

René van Aubel, *Die Rolle der kolloidalen Lösung bei der Bildung von Mineral- und Erzlagerstätten.* Der Einfluß kolloidaler Lsg. u. Ausflockung bei der Auflösung u. B. von Mineralien u. Erzen wird besprochen. Die kolloidale Struktur läßt sich häufig beobachten, oft tritt auch Krystallisation ein. Es werden dann noch einzelne Lagerstätten u. die Vorgänge in der Oxydations- u. Zementationszone eingehender behandelt, außerdem befindet sich am Schluß ein eingehendes Literaturverzeichnis. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **36**. 671—80. 1925.) Ens.

Kenneth K. Landes, *Die Paragenesis der Granitpegmatite von Central Maine.* Die Unters. der B. der Gesteine von Central Maine führte zu dem Ergebnis, daß die Mineralien in verschiedenen Zeitabschnitten gebildet wurden. Zuerst erfolgte Krystallisation des Magmas, bei der sich außer den n. Mineralien *schwarzer Turmalin*, *Beryll*, *Granat*, *Arsenopyrit* u. *Manganapatit* abschieden. In der darauffolgenden hydrothermalen Phase, bei der die Gase mit den „Mineralisatoren" aus dem Magma entwichen, entstanden *Quarz*, *Cleavelandit*, *Lepidolit*, *Li-Turmalin*, *Columbit*, *Cassiterit*, *Spodumen* u. *Beryll*. An einzelnen Stellen wurden durch aufsteigende Lsgg. seltene Li-Mn-Phosphate abgesetzt. Zum Schluß folgte eine hydrothermale Phase, bei der sich *Quarz*, *Cookeit* u. *Apatit* bildeten. Als Verwitterungsprodd. sind *Kaolin* u. *Montmorillonit* vorhanden. Die Mineralien werden abgebildet u. ausführlich besprochen. (Amer. Mineralogist **10**. 355—411. 1925. Cambridge [Mass.], Univ.) Enszlin.

M. Rózsa, *Differenzierungserscheinungen sedimentärer Carbonatgesteine.* 2. u 3. Mitt. (1. vgl. Kali **19**. 85; C. **1925**. I. 2160.) Vf. stellte Unterss. an über die Eintrocknung von Salzlsgg. u. zieht Schlüsse auf die B. von Carbonatgesteinen. Das $MgCO_3$ scheidet sich primär ab u. ist nicht metasomat. aus Kalk entstanden. Für die B. von anderen Salzlagern gibt Vf. besondere Regeln. — Vf. stellt in einem Nachtrag das Verhältnis seiner Arbeiten zu denen von Schwinner dar u. macht seine Priorität geltend. (Kali **19**. 193—97. 378—83. 406. 1925. Graz.) Lüder.

Gragg Richards, *Adern mit fasrigem Quarz und Chlorit aus der Umgebung von Providence, Rhode Island.* Die Adern haben ein weißes bis gelbgrünes Aussehen u. bestehen aus Fasern von *Aphrosiderit*, wie sich aus der opt. u. chem. Unters. ergibt, welcher durch SiO_2 verdrängt wurde. Der Quarz hat keine bestimmte Orientierung. Er besteht aus Fasern u. Körnern. Daneben ist noch Muskovit vorhanden. (Amer. Mineralogist **10**. 429—33. 1925. Cambridge, Mass. Univ.) Ensz.

Fr. Schöndorf, *Die Gliederung des „Jüngeren Steinsalzes" zwischen Hauptanhydrit und Rotem Salzton.* Vf. gibt einen Vergleich der an verschiedenen Orten des Hannoverschen Kaligebietes gefundenen Profile des jüngeren Steinsalzes zwischen Hauptanhydrit u. rotem Salzton. (Kali **19**. 154—58. 1925. Hannover.) Lüd.

S. C. Lind, *Über die Entstehung des irdischen Heliums und sein gemeinsames Vorkommen mit anderen Gasen.* Es werden verschiedene Theorien über die Entstehungsweise des He besprochen. Der sehr gleichmäßigen Verteilung der radioaktiven Elemente in der Erdrinde entspricht ein ebenso gleichmäßiges V. des He. Von 1500 Gasquellen wurde nur in 20% kein He-Spektrum gefunden, die Hälfte enthielt mehr als 0,01% u. 1% mehr als 1% He. Infolge von Diffusion oder Durchspülung der radioaktiven Mineralien mit anderen Gasen ist es zum größten Teil in die Atmosphäre entwichen, wenn keine gasundurchlässigen Schichten darüber lagerten; günstig für seine Ansammlung ist eine Decke von Schiefer mit genügend Lehm. — He kommt gewöhnlich in KW-stoffgasen vor, jedoch auch in solchen, die vorwiegend N_2 u. CO_2 enthalten. Das V. mit N_2 wird u. a. so erklärt, daß in den radioaktiven Mineralien vorhandene N-Verbb. durch α-Teilchen zersetzt werden. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11.** 772—79. 1925. U. S. Dep. of Agric.) R. Schmidt.

Fritz Enßlin, *Über die Sinter der Bad Nauheimer-Sprudel.* Es wird die wahrscheinliche Herkunft der Sole der Quellen besprochen. Die Best. der Ausscheidungsfolge der Bestandteile im Sinter ergab ein Entweichen eines Teiles der CO_2, Oxydation des Fe^{II} durch den O_2 der Luft u. Abscheidung des $Fe(OH)_3$. Mit dem $Fe(OH)_3$ werden die Hauptmengen des im W. vorhandenen As, der PO_4''' u. des $Al(OH)_3$ gefällt, dann folgen die Carbonate des Pb, Zn, Ca u. Mn u. zuletzt das $CaSO_4$. Die SiO_2 vermag sich verhältnismäßig lange in Lsg. zu halten. Weiter wird eine Zunahme des Gehalts an $ZnCO_3$ in den Sintern, bezw. von $Zn(HCO_3)_2$ in dem Sprudelwasser festgestellt. (Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Gießen **10.** 13 Seiten. 1925. Sep.) Enszlin.

D. Organische Chemie.

Robert Christie Smith, *Die Wirkung von Gummi arabicum und anderen emulgierenden Substanzen auf die Säurehydrolyse von Estern in heterogenen Systemen.* Unterss. der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern in heterogenen Systemen bei Ggw. von emulgierenden Substanzen zeigen, daß einige von diesen eine beschleunigende, nicht katalyt. Wrkg. auf den Prozess ausüben. Daß keine Katalyse vorliegt, erhellt aus der Tatsache, daß in homologen Lsgg. Tragacanth die Hydrolyse leicht verzögert, in heterogenen Systemen dagegen fast verdoppelt. Untersucht wurde die Verseifung von *Äthylacetat* in Bzl. mit HCl bei Ggw. von emulgierenden Substanzen in Konzz. von 0,01%—10%. (Gummi arabicum, Tragacanth, Kopal, Dammar, Mastik, Sandarak, Gelatine, Hausenblase, lösliche Stärke, Lampenschwarz, Tierkohle, Kaolin, Infusorienerde, Bimsstein, Gips, $BaSO_4$ u. S). Die festen emulgierenden Substanzen verändern die Verseifungsgeschwindigkeit nicht eindeutig, die gefundenen Werte schwanken innerhalb 15% nach oben u. unten. 1% Tragacanth erhöht die Verseifungsgeschwindigkeit um das anderthalbfache, 1% Dammar auf mehr als das doppelte. 0,1% Gummi arabicum erhöht die Werte schwach, höhere Konzz. verzögern. Die Geschwindigkeit wird durch Gelatine u. Hausenblase herabgesetzt, durch Mastik u. Sandarak nicht beeinflußt u. durch lösliche Stärke schwach erhöht. In ähnlicher Weise wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten von *Propylacetat* u. *Äthylpropionat* untersucht. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 2602—05. 1925. Glasgow, Univ.) Taube.

E. Wedekind, *Ein Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Schwefelatomen.* 1. Mitt. *über das asymmetrische Schwefelatom.* Vf. ist es gelungen, in einem Falle das Auftreten von *Stereoisomerie* bei Verbb. mit 2 gleichen asymmetr. S-Atomen nachzuweisen. Die Vereinigung von 1 Mol. *Äthylen-bis-äthylsulfid*, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, mit 2 Moll. Methyljodid bei Zimmertemp. führte zum *Äthylen*

bis-äthylmethylsulfoniumjodid, $J\cdot(CH_3)(C_2H_5)S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S(C_2H_5)(CH_3)\cdot J$, das durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. leicht in ein wl. Salz vom Zers.-Punkt 154° (I) u. ein ll. Salz vom Zers.-Punkt 123—124° (II) zerlegt werden konnte. Die Zus. ist bei beiden gleich; in der Krystallform (schwach doppelbrechende Nädelchen bezw. stärker doppelbrechende Prismen) u. der Löslichkeit (besonders in 75%ig. u. 85%ig. A.) bestehen Unterschiede. Die meisten Abkömmlinge von I u. II unterscheiden sich nur wenig; bei den beiden d-Bromcampher-π-sulfonaten zeigte sich folgender eigenartiger Unterschied: Das Salz aus I bildete lange Nadeln, die sich bei der Berührung mit der Krystallisationsmutterlauge in dicke, derbe Prismen verwandelten; bei II wurde dieses nicht beobachtet. Von den Komplexsalzen enthalten die $HgCl_2$-Verbb. 2 Moll. $HgCl_2$ auf 1 Mol. Dichlorid, die CdJ_2-Verbb. dagegen 1 Mol. CdJ_2 auf 1 Mol. Dijodid; letztere sind also offenbar Salze der Cadmiumjodidjodwasserstoffsäure. Die Chloroaurate sind die normalen Salze der Goldchloridchlorwasserstoffsäure. — Die Frage, welche von den beiden inakt. stereoisomeren Basen dem Traubensäuretypus (spaltbar) u. welche dem meso-Weinsäuretypus (nicht spaltbar) entspricht, ließ sich nicht entscheiden, da die Spaltverss. bei beiden Basen ergebnislos verliefen. Vf. nimmt deshalb vorläufig von der Bezeichnung „meso" u. „para" Abstand u. bezeichnet I als α-Form, II als β-Form. — Das homologe *Trimethylen-bis-äthylmethylsulfoniumjodid*, $J\cdot(CH_3)(C_2H_5)S\cdot[CH_2]_3\cdot S(C_2H_5)(CH_3)\cdot J$, läßt sich zwar darstellen, aber wegen seiner größeren Löslichkeit in den in Betracht kommenden Lösungsmm., sowie geringerer Beständigkeit u. schlechterer Krystallisationsfähigkeit nicht in 2 verschiedene Bestandteile zerlegen.

Versuche. *Äthylen-bis-äthylsulfid* (Dithioäthylenglykol-S,S'-diäthyläther), aus Äthylenbromid u. Äthylmercaptan (+ Na-Äthylat in alkoh. Lsg.), Eingießen in W., Extraktion mit Ä., Kp. 207—210°. — *Äthylen-bis-äthylmethylsulfoniumjodid*, $C_8H_{20}J_2S_2$, aus vorigem u. Methyljodid durch 8-tägiges Stehenlassen bei Zimmertemp., Waschen mit Aceton, Erwärmen mit A. u. Zusetzen von soviel W., bis alles gelöst ist, Abkühlen, Absaugen (α-Form, I) Mutterlauge davon mit Ä. versetzen, Kühlen (β-Form, II); beide werden noch mehrere Male aus wss. A. umkrystallisiert; α-Form, Zers. bei 154°; β-Form, Zers. bei 123—124°. — *$HgCl_2$-Komplexsalz des α-Chlorids*, $C_8H_{20}S_2Hg_2Cl_6$, aus I in wss. Lsg. u. AgCl, Filtrieren, Zusatz von $HgCl_2$, silberglänzende Blättchen aus h. W., F. 191°. — *$HgCl_2$-Komplexsalz des β-Chlorids*, analog aus II, keine Unterschiede vom α-Salz. — *CdJ_2-Komplexsalz des α-Jodids*, $C_8H_{20}S_2CdJ_4$, aus I u. K-Cd-Jodidlsg., farblose, schwach doppelbrechende Stäbchen aus W., Zers. bei 147—148°. — *CdJ_2-Komplexsalz des β-Jodids*, keine Unterschiede vom α-Salz. — *Chloroplatinat des α-Chlorids*, $C_8H_{20}S_2PtCl_6$, oktaederähnliche Krystalle, Zers. bei 236°. — *Chloroplatinat des β-Chlorids*, keine Unterschiede von der α-Form. — *Chloroaurat des α-Chlorids*, $C_8H_{20}S_2Cl_8Au_2$, goldgelbe Krystalle, Zers. bei 225°. — *Chloroaurat des β-Chlorids*, dieselben Eigenschaften wie das α-Salz. — *α-Pikrat*, $C_{18}H_{24}O_{14}N_6S_2$, aus I durch Überführung in das Chlorid u. Versetzen mit Pikrinsäure, gelbe Nadeln aus W., Zers. bei 170°. — *β-Pikrat*, keine wesentlichen Unterschiede vom α-Pikrat. — *α-Perchlorat*, $C_8H_{20}S_2Cl_2O_8$, farblose Nadeln aus W., Zers. bei 227°. — *β-Perchlorat*, in W. leichter l. als das α-Salz. — *d-Campher-π-sulfonat der α-Form*, aus I u. camphersulfonsaurem Ag in Methylalkohol, Blättchen aus Aceton, F. 183°; keine Spaltung in opt.-akt. Bestandteile. — *d-Campher-π-sulfonat der β-Form*, analog aus II, Stäbchen, F. 189 bis 190°; wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge konnten keine weitgehenden Fraktionierungen vorgenommen werden. — *d-Bromcampher-π-sulfonat der α-Form*, Darst. analog dem Camphersulfonat, Nadeln aus Aceton (+ einigen Tropfen A.); bleiben die Nadeln über Nacht in ihrer Mutterlauge stehen, dann wandeln sie sich in Prismen um, beide Formen haben F. 157—159°; keine opt. Spaltung. — *d-Bromcampher-π-sulfonat der β-Form*, F. ca. 160°; keine opt.

Spaltung. — *Trimethylen-bis-äthylmethylsulfoniumjodid*, $C_9H_{22}S_2J_2$, aus Trimethylen-bis-äthylsulfid (dieses aus Trimethylenbromid u. Äthylmercaptan in Ggw. von Na-Äthylat, Kp. 228—231°) u. Methyljodid, Nadeln aus Aceton + Methylalkohol, F. ca. 112°; die Trennung des Rohprod. in 2 isomere Bestandteile gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2510—18. 1925. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) ZAN.

R. R. Renshaw und **J. C. Ware**, *Die Grundlage für die physiologische Wirksamkeit gewisser Oniumverbindungen.* III. *Cholinderivate.* (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **25.** 315; C. **1925.** II. 1466.) Zur Beschaffung weiteren Materials wurden eine Reihe Cholinderivv. dargestellt. — *Chloracetylcholinchloracetat*, $C_9H_{17}O_4NCl_2$ = $CH_2Cl \cdot CO_2N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Cholinchlorid u. Chloracetylchlorid bei 100° im Rohr. Hygroskop., nadelförmige Krystalle aus absol. A. + Ä., F. unscharf 303°. L. in Alkoholen, wl. in Aceton, prakt. unl. in Bzl., PAe., CS_2, Chlf. — *Jodmethylacetat*, $C_3H_5O_2J$ = $CH_3CO_2 \cdot CH_2J$. Aus Paraformaldehyd u. Acetyljodid; man erwärmt nach Eintragen auf 100°. Farblose Fl.; Kp.$_{14}$ 65°, D.^{22} 1,092 [? im Original α^{22} d. Ref.]. Reizt zu Tränen. Wird bei Dest. unter gewöhnlichem Druck zers. — *Acetylformocholinjodid*, $C_6H_{14}O_2NJ$ = $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2N(CH_3)_3J$. Aus Trimethylamin u. Jodmethylacetat in absol. A. Nadeln aus absol. A.; F. 152° (korr.). — *Acetylformocholinchlorid*, $C_6H_{14}O_2NJ$. Darst. analog dem Jodid. Sehr hygroskop. dünne Tafeln aus absol. A. + Ä. — *Formocholin*, $C_4H_{12}ONCl$ = $HO \cdot CH_2N(CH_3)_3Cl$. Aus Acetylformocholinchlorid in A. mit konz. HCl. Große, gestreifte Krystalle aus A. — *β-Chloräthyldichlorarsin.* Aus Äthylen u. Arsentrichlorid mit $AlCl_3$. Kp.$_{30}$ 90—93°. Die Lsg. in CCl_4 wird beim Stehen zuerst rosa, später indigoblau. — *Dichlorarsyläthyltrimethylammoniumchlorid*, $C_5H_{13} \cdot NCl_3As$ = $(CH_3)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsCl_2$. Aus Trimethylamin u. β-Chloräthyldichlorarsin in Toluol. Schwach gelbliche, hygroskop. Nadeln aus absol. A. + Ä. F. 181,1° (korr.). Sll. in absol. A., unl. in Aceton, Ä., Bzl. — *Arsinäthyltrimethylammoniumchlorid*, $C_5H_{13}ONClAs$ = $(CH_3)_3N(Cl)CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO$. Aus der $-AsCl_2$-Verb. mit absol.-alkoh. NaOH. Kleine, opake, zart gelbliche stufenförmige Tafeln (aus absol. A.). F. 194° (korr.). Ist nach Verss. von **C. N. Myers** (vgl. im Original) für trypanosomeninfizierte Ratten giftiger als für gesunde. — *Neurinbromid* aus Bromcholinbromid mit absol.-alkoh. KOH. Dünne, glänzende Tafeln aus A. + Ä., F. 194° (korr.). Bei der Einw. von Brom auf die alkoh. Lsg. entstehen *Dibromneurinbromid*, F. 168° (Zers., korr.), ein *Dibromneurinperbromid*, Krystalle, sehr hygroskop., zers. sich leicht. — *Bromäthenyltrimethylammoniumbromid* zeigt bei langsamem Erhitzen (4° pro Minute), F. 145° (korr.), bei raschem Erhitzen (7° pro Minute), F. 155,5—156° (korr.). — *Verb.* $C_5H_{13}O_2NCl_3P$ = $(CH_3)_3N(OPOCl_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Durch Erhitzen von Cholinchlorid mit Phosphoroxychlorid. Lange Nadeln aus Essigsäureanhydrid + Ä., sehr hygroskop., gibt HCl ab. Zwl. in Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, unl. in CS_2, PAe., Ä., Bzl. Wird durch W. u. Alkohole zers. $AgNO_3$ fällt 2 Chloratome. Mit W. oder verd. Alkali entsteht Chlorcholinchlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2989—95. 1925. New York, Univ.) OG.

Gilbert T. Morgan und **Eusebius Holmes**, *Die höheren Methylketone.* II. (I. vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **44.** T. 108; C. **1925.** I. 2215.) *Behensäure*, durch katalyt. Red. von *Erucasäure* erhalten (F. 83°), wurde durch Dest. mit Ba-Acetat im Vakuum in *Methyl-n-heneikosylketon* übergeführt, das Ba-Salz der aus jenem Keton durch Oxydation erhaltenen *Heneikosansäure* auf gleiche Weise in *Methyl-n.-eikosylketon.* — *Methyl-n-heneikosylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_{21}H_{43}$, Krystalle (aus Aceton), F. 66,5°, wl. in k. organ. Lösungsmm. — *Heneikosansäure*, $C_{20}H_{41} \cdot CO_2H$, Krystalle (aus A. u. Leichtpetroleum, Kp. 80—100°), F. 74°, ident. mit der *Heneikosylsäure* von LE SUEUR u. WITHERS (Journ. Chem. Soc. London **107.** 736; C. **1915.** II. 392), verschieden von der *Cluytinsäure* von TUTIN u. CLEWER (Journ. Chem. Soc. London **101.** 2221; C. **1913.** I. 635). — *Methylester* der vorigen, F. 49,5°. —

Methyleikosylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_{20}H_{41}$, Krystalle (aus Aceton oder Leichtpetroleum), F. 63,5°. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44.** T. 491—92. 1925. Edgebaston, Univ. of Birmingham.) Spiegel.

Arthur W. Dox, *Äthylhexylessigsäure und ihre Ester. d,l-Äthylhexylessigsäure*, $C_{10}H_{20}O_2$; durch Dest. von Äthylhexylmalonsäure. Farblose, ölige Fl. von schwach ranzigem Geruch. Kp. 252—255°. D.^{25} 0,8905, unl. in W. — *Methylester*, $C_{11}H_{22}O_2$, Kp. 213—215° (korr.). Schwacher, fruchtartiger Geruch. — *Äthylester*, $C_{12}H_{24}O_2$. Kp. 221—223° (korr.). D.^{25} 0,8580. Schwacher, fruchtartiger Geruch. — *Propylester*, $C_{13}H_{26}O_2$. Kp. 238—240° (korr.). D.^{25} 0,8578. — *n-Butylester*, $C_{14}H_{28}O_2$. Kp. 255—257° (korr.). D.^{25} 0,8571. — Der Methyl- bezw. Äthylester wurde nach zweiwöchiger Einw. von alkoh. NH_3 unverändert wiedergewonnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 3008—09. 1925. Detroit [Mich.] Parke, Davis and Co.) Ostertag.

M. Hönig, *Zur Konstitution der α-Ketoglykonsäure. Eine Entgegnung.* Im Gegensatz zu van Niel u. Visser't Hooft (S. 143) ist auf Grund des von Hönig u. Tempus (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 787; C. **1924.** II. 23) auf experimentellem Wege beigebrachten Beweismaterials für die bei der Oxydation der *Glucose* in alkal. Lsg. mit Br entstehende Ketosäure die Konst. einer α- oder 2-Ketosäure mit ausreichender Sicherheit erbracht.

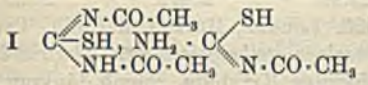
$$CH_2 \cdot OH \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot \underset{\underset{N \cdot NH \cdot C_6H_5}{\|}}{C} \cdot COOH, (H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5)$$

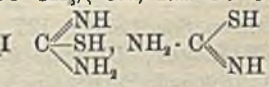
— Das früher (l. c.) als *Osazon* der *2-Ketoglykonsäure* gekennzeichnete Prod. ist ein *Hydrazon des Ketosäurehydrazids*, $C_{18}H_{24}O_6N_4$ (nebenst.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2644—46. 1925.) Busch.

R. O. Herzog und **D. Krüger**, *Depolymerisation oder Dispergierung der Cellulose?* Zur Aufklärung des Aufbaus der *Cellulose* bestimmen Vff. die Teilchengröße verschiedener Cellulosearten in verschiedenen Lösungsmm., bei der die Dispersionsfähigkeit beginnt. Die Best. erfolgte mit Hilfe von Diffusionsmessungen. Die Dispersionsfähigkeit aus verschiedenem Cellulosematerial u. unter Veränderung der Acetylierungsdauer hergest. Acetylcellulose in *Aceton* beginnt von einem Teilchendurchmesser von ca. 20 $\mu\mu$ abwärts, die in *Äthylacetat* von einem Teilchendurchmesser von ca. 5 $\mu\mu$ abwärts. In *Epichlorhydrin* wurde ein Durchmesser von 35 $\mu\mu$ gefunden. — Wird die mit starker *NaOH* (17%ig.) getränkte Cellulose wieder ausgepreßt u. dann der Luft ausgesetzt, so nimmt die Teilchengröße mit der Zeit stetig ab. Läßt man die Cellulose hingegen in der NaOH, so fällt zunächst der Teilchendurchmesser sehr schnell auf ein Minimum u. steigt dann wieder etwas an. Somit steht die Dispergierung im Zusammenhang mit dem Zutritt von O_2 u. ist chem. spezif. bedingt. (Naturwissenschaften **13.** 1040—42. 1925. Berlin-Dahlem.) Josephy.

Albert Hugershoff, *Über Acetylderivate des Thioharnstoffs und des Harnstoffs. Zur Konstitution des Thioharnstoffs.* Bei der Unters. des Verh. von *Thiorharnstoff* gegen Acetanhydrid kam Vf. zu anderen Ergebnissen als Kohmann (Journ. Americ. Chem. Soc. **37.** 2130; C. **1916.** I. 9) u. Werner (Journ. Chem. Soc. London **109.** 1120; C. **1917.** I. 377). Bei der Einw. von 1 Mol. Acetanhydrid auf 1 Mol. Thioharnstoff entstand ein gelbes Acetylderiv., gleichzeitig blieb unveränderter Thioharnstoff zurück. Bei der Anwendung von $1^1/_2$ (oder mehr, bis zu 3) Moll. Acetanhydrid auf 1 Mol. Thioharnstoff bei möglichst niedriger Temp. entstand ein einheitlicher gelber, krystallin. Körper von der Zus. $C_8H_{14}O_3N_4S_2$ (I) u. dem F. 154° (vom Vf. Triacetylderiv. genannt), der auch durch gemeinschaftliches Lösen von je 1 Mol. Mono- u. Diacetylthioharnstoff in h. A. u. Auskrystallisierenlassen erhalten wurde. Zur Lsg. von I in n. NaOH werden genau 2 Moll. Lauge auf 1 Mol. I verbraucht; auf Zusatz von H_2SO_4 fällt I unverändert wieder aus; beim Erhitzen der alkal. Lsg. erfolgt teilweise Zers. unter Abscheidung von Thioharnstoff, u. zwar

wird hierbei nur so viel von I in Thioharnstoff verwandelt, wie NaOH vorhanden ist. Beim Eindampfen einer Lsg. von I in wss. NH_3 hinterbleibt nur Thioharnstoff. Konz. H_2SO_4 löst I unter Abspaltung von Essigsäure; beim Eingießen in W. krystallisiert Monoacetylthioharnstoff. 25%ig. HCl löst I mit gelber Farbe; beim Verdampfen der Lsg. auf dem Wasserbade hinterbleibt Thioharnstoff. Mit primären aromat. Basen bildet I die entsprechenden Acetamide u. Monoacetylthioharnstoff; bei höherer Temp. erfolgt Zers. unter Entweichen von $(NH_4)_2S$. Aus w. W. läßt sich I mit geringer Zers. umkrystallisieren. Dieses Verh. läßt sich am besten erklären, wenn man I als *salzartige Verb. von Mono- u. Diacetylthioharnstoff* annimmt, in welcher ersterer als Base u. letzterer als Säure fungiert. Diacetylthioharnstoff u. Thioharnstoff bilden jedoch nicht die entsprechende salzartige Verb. Dieses läßt sich erklären, wenn man dem Thioharnstoff selbst doppeltes Mol.-Gew. zuschreibt, d. h. ihn als salzartige Verb. mit sich selbst (II) auffaßt. Das Diacetylderiv. kann hiernach aus dem Thioharnstoff nur entstehen, wenn die salzartige Verb. vorher durch Zusatz einer stärkeren Säure (vgl. Werner, l. c.) gelöst wird; ebenso wäre die salzartige Verb. durch Basen trennbar. Wegen Fehlens der notwendigen Apparatur konnte Vf. keine Mol.-Gew.-Best. vornehmen. — Die Tatsache, daß der F. des Thioharnstoffs sich nach dem Schmelzen erniedrigt (der von Merck, Darmstadt, bezogene Thioharnstoff hatte F. 176°, nach dem Erstarren F. 147—148°), ist offenbar auf eine Umlagerung der als Base fungierenden Hälfte des Thioharnstoffmol. zurückzuführen, da die erstarrte Schmelze bei der Acetylierung statt I nur noch ein Monoacetylderiv. (in 44% Ausbeute) lieferte. Es ist daher wohl anzunehmen, daß bei sämtlichen Rkk., bei denen der Thioharnstoff monomol. reagiert, vorher eine Spaltung des thioharnstoffsauren Thioharnstoffs stattgefunden hat. — Der Mechanismus der B. des *Diacetylthioharnstoffs* läßt sich am besten erklären, wenn man die Addition von Acetanhydrid an die Doppelbindung der i-Form des Thioharnstoffs annimmt (vgl. Gibson, Dissert. Göttingen [1901]); dem Diacetylthioharnstoff käme hiernach die asymm. Konst. zu, die auch am besten seinem Verh. gegenüber n. NaOH entspricht. Er löst sich in der Kälte in genau 1 Mol. n. NaOH, durch Neutralisation mit dem Äquivalent H_2SO_4 fällt er wieder aus. Nach dem Erhitzen der alkal. Lsg. fällt Acetylthioharnstoff aus, welcher sich wieder in 1 Mol. n. NaOH löst u. beim Kochen der alkal. Lsg. die letzte Acetylgruppe verliert. — Einen deutlichen Beweis für die Anlagerungstheorie liefert das Verh. der symm. sowie der asymm. disubstituierten Thioharnstoffe gegenüber Acetanhydrid, von welchen die ersteren Acetylderivv. bilden, dagegen nicht die letzteren. Selbst in Ggw. von konz. H_2SO_4 gelang es nicht, das Acetylderiv. des asymm. Äthylphenylthioharnstoffs zu erhalten. — Im Gegensatz zum Thioharnstoff liefert *Harnstoff* kein Tri-, sondern das Monoacetylderiv., da Harnstoff nicht fähig ist, ein Salz mit sich selbst zu bilden. Die B. der Acetylharnstoffe ist jedenfalls auch durch die Anlagerung von Acetanhydrid an die i-Form des Harnstoffs zu erklären; dem Diacetylharnstoff käme hiernach die Formel $C(:N\cdot CO\cdot CH_3)(\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ zu.





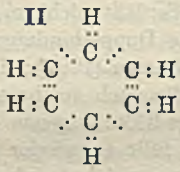
Versuche. *Triacetylderiv.*, $C_8H_{14}O_3N_4S_2$ (I), a) aus Thioharnstoff u. Acetanhydrid durch Erhitzen auf dem Dampfbad bis zur Lsg., beim Erkalten erstarrte die ganze M., Waschen mit W., A. u. Ä., F. 151—152°, aus der Mutterlauge wurde Monoacetylthioharnstoff isoliert; b) aus 1,6 g Diacetylthioharnstoff u. 1,18 g Monoacetylthioharnstoff in sd. A., gelbliche Nadeln, F. 154°. 1,39 g I gebrauchen zur Lsg. in der Kälte 10 ccm n. NaOH; bei Zusatz von 10 ccm n. H_2SO_4 fällt I wieder aus; bei langem Stehen der alkal. Lsg. erfolgt Zers. zu Monoacetylthioharnstoff, beim Sieden der alkal. Lsg. Zers. zu Thioharnstoff. — Durch Erhitzen von I mit

Anilin (+ Ä.) entstand Monoacetylthioharnstoff neben Acetanilid, mit p-Toluidin entsprechend Acet-p-toluidid; Piperidin reagierte nicht mit **I**. — Durch 4-std. Kochen von **I** mit W. entstand Monoacetylthioharnstoff in 92% Ausbeute; nur ein geringer Teil hatte sich in anderer Richtung zers. (Entw. von H_2S, Abscheidung von S). — *Diacetylthioharnstoff*, $C_5H_8O_2N_2S$, aus Acetylthioharnstoff u. Acetanhydrid durch Erwärmen auf dem Dampfbad bis zur Lsg., beim Erkalten erfolgte Krystallisation, blattähnliche Prismen, F. 150—151° (vgl. Kohmann, l. c.); mit Anilin u. p-Toluidin reagiert das Diacetylderiv. analog **I** unter B. der entsprechenden Acetamide u. von Monoacetylthioharnstoff; beim Erhitzen mit W. wird eine Acetylgruppe abgespalten unter B. des Monoacetylderiv. — Monoacetylthioharnstoff gab beim Erhitzen mit NH_3 oder HCl u. Eindampfen in der Hitze Thioharnstoff. — *Acetylharnstoff*, $C_3H_6O_2N_2$, aus Harnstoff u. Acetanhydrid durch Erhitzen auf dem Wasserbad, F. 217—218°, Ausbeute 78,4%; weiteres Erhitzen des Monoacetylderiv. mit Acetanhydrid führte nicht zum Diacetylharnstoff, welcher dagegen aus Acetylharnstoff u. Acetanhydrid in Ggw. von etwas H_2SO_4 erhalten wurde. — *Acetylphenylharnstoff*, $C_9H_{10}O_2N_2$ (vgl. Creath, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 1181 [1875]), aus Acetylharnstoff u. Anilin durch Erhitzen auf 170° (Entw. von NH_3), F. 183°, aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2477—87. 1925.) Zander.

Samuel Sugden und **Henry Wilkins**, *Parachor und chemische Konstitution. III. Orientierungsisomerien aromatischer Verbindungen.* (II. vgl. S. 640.) Vff. bestimmen den Parachor (l. c.) einer Reihe von disubstituierten Benzolderivv. u. finden, daß o,m- u. p-Derivv. denselben Parachor zeigen. Die Strukturkonstante für die Kekulésche Benzolformel **I** oder die symm. Elektronenstrukturformel **II** sind mit 75,7 in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, nicht aber die Dewarsche Formel **III** mit 70,4. Daß jedoch fast in allen Beispielen der gefundene Wert ein wenig unter dem berechneten liegt, ließe sich auch mit der Ingoldschen Theorie eines Gleichgewichts von **I** u. **III** in Einklang bringen. Aus der guten Übereinstimmung der Werte der Tolunitrile mit der Theorie geht hervor, daß die 3-fache Bindung C : N der Acetylenbindung vollkommen analog ist.

I

II



III

Die gefundenen Werte sind:

	o	m	p	Ber.
Xylol	283,3	283,8	283,8	285,1
Nitrotoluole.	301,1	300,6	302,8	303,1
Chlornitrobenzole. . .	299,9	298,9	300,0	301,2
Bromnitrobenzole. . .	312,9	313,5	313,5	315,0
Tolunitrile	290,6	295,6	294,4	292,9

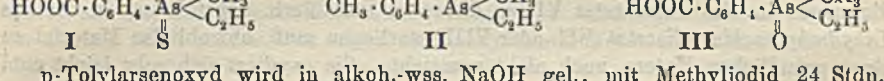
(Journ. Chem. Soc. London **127**. 2517—22. 1925. London, Birkbeck Coll.) Taube.

F. M. Jaeger, *Über die Krystallform einzelner stellungsisomerer Dinitrotoluole. 1,2,3-Dinitrotoluol*, F. 60°, aus Ä. kleine tafelförmige Krystalle, rhomb.-bipyramidal, a : b : c = 0,6352 : 1 : 0,3721, ohne deutliche Spaltbarkeit. — *1,2,4-Dinitrotoluol*, F. 71°, aus Ä. + A. flache Nadeln, monoklin-prismat., a : b : c = 0.8553 : 1 : 0,5236, β = 84° 37,5′, ohne deutliche Spaltbarkeit. — *1,2,6-Dinitrotoluol*, F. 66°, aus Essigester große, abgeplattete Krystalle, rhomb.-bipyramidal (ψ-hexagonal), a : b : c = 0,5725 : 1 : 0.5324, gut spaltbar parallel {001}. — *1,3,4-Dinitrotoluol*, F. 60°, aus Bzl. + A., meist ohne Endflächen oder nur mit der Basis {001}, monoklin-prismat., a : b : c = 0,8320 : 1 : 0,2465, β = 88° 25′, ohne deutliche Spaltbarkeit. — Vergleich der beiden vorst. Verbb. mit *1,4-Nitrotoluol*, F. 54°, *1,2,4,6-* u. *1,3,4,6-Trinitrotoluol*

läßt erkennen, daß von einer Analogie der Formen bei den Mono-, Di- u. Trinitroderivv. des Toluols nicht die Rede sein kann. — *1,3,5-Dinitrotoluol*, F. 93°, aus Bzl. + CS_2 eigentümliche keilförmige Krystalle, monoklin-prismat. (ψ-rhomb.), a : b : c = 0,4691 : 1 : 0,5276, β = 89° 51′; aus Essigester mit 1 Mol. von diesem in glashellen Krystallen, die aber bald unter Verlust von Ester sich trüben, monoklin-prismat., a : b : c = 0,7143 : 1 : 0.3853, β = 73° 58,5′; beide nicht deutlich spaltbar. — Das Original enthält Abb. u. die gemessenen Werte. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 848—52. 1925.) Spiegel.

J. S. Petrus Blumberger, *Die Zersetzung der Diazoverbindungen unter Einfluß von Kupfer*. Besprechung der verschiedenen Rkk. von Diazoverbb. in Ggw. von Cu u. Cu-Verbb. u. der Deutung dieser Rkk. (Chem. Weekblad **22**. 599—604. 1925. Delft, Ned. Verf.- en Chem. Fabriek.) Spiegel.

William Hobson Mills und **Richard Raper**, *Die Auflösung einer asymmetrischen Arsenverbindung in die optisch-aktiven Komponenten. p-Tolylmethyläthylarsin* (II) liefert bei der Oxydation mit Permanganat *p-Carboxyphenylmethyläthylarsin* (III) u. dieses als Hydrochlorid mit H_2S behandelt *p-Carboxyphenylmethyläthylarsinsulfid* (I). Das Sulfid läßt sich über die Brucin- u. Morphinsalze in die opt.-aktiven Komponenten spalten. Die reine l-Säure zeigt $[\alpha]_{5780}^{20}$ = —19,1°; $[\alpha]_{5461}^{20}$ = —21,6°; $[M]_{5780}^{20}$ = —52°; $[M]_{5461}^{20}$ = —59°. Die d-Säure zeigt innerhalb der Fehlergrenze die entgegengesetzten Werte.

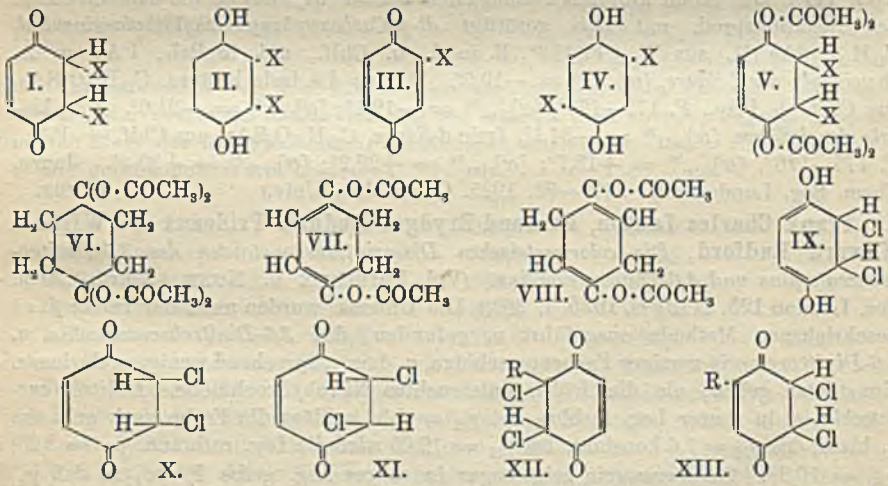


p-Tolylarsenoxyd wird in alkoh.-wss. NaOH gel., mit Methyljodid 24 Stdn. stehen gelassen, der A. abdest., der Rückstand mit HCl angesäuert, KJ zugefügt u. die Lsg. mit SO_2 gesättigt. Es fällt *p-Tolylmethyljodarsin*, $C_8H_{10}JAs$, Kp.$_{12}$ 163 bis 165°, F. 29°. Die Verb. liefert mit Äthyl-MgBr *p-Tolylmethyläthylarsin*, $C_{10}H_{15}As$ (II), Kp.$_{15}$ 117°. Das Arsin gibt mit Permanganat bei 35° oxydiert u. die salzsaure Lsg. des Reaktionsprod. mit H_2S gesättigt *dl-p-Carboxyphenylmethyläthylarsinsulfid*, $C_{10}H_{13}O_2SAs$ (I), aus W., F. 183°, ll. in A. u. Chlf., unl. in Bzl., PAe. u. Ä. *Brucinsalz der l-Säure*, $[\alpha]_{5461}^{20}$ = —19,5°. Daraus die freie l-Säure, $C_{10}H_{13}O_2SAs$, aus Chlf. + PAe., F. 175—177°, $[\alpha]_{5780}^{30}$ = —19,1°; $[\alpha]_{5461}^{20}$ = —21,6°. *Morphinsalz der d-Säure*, $[\alpha]_{5461}^{20}$ = —51,1°, freie *d-Säure*, $C_{10}H_{13}O_2SAs$, aus Chlf. + PAe., F. 175—176°, $[\alpha]_{5780}^{20}$ = +18,7°; $[\alpha]_{5461}^{20}$ = +22,2°; $[\alpha]_{4359}^{20}$ = +39,4°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2479—83. 1925. Cambridge, Univ.) Taube.

Frank Charles Laxton, Edmund Brydges Rudhall Prideaux und **William Howard Radford**, *Die colorimetrischen Dissoziationskonstanten des 3,5-Dinitrobrenzcatechins und 4,6-Dinitroresorcins*. (Vgl. Prideaux u. Nunn, Journ. Chem. Soc. London **125**. 2110; C. **1925**. I. 363.) Die Unterss. wurden nach der früher (l. c.) beschriebenen Methode ausgeführt u. gefunden, daß *3,5-Dinitrobrenzcatechin* u. *4,6-Dinitroresorcin* weniger Farbenumschläge, u. dementsprechend weniger colorimetr. Konstanten geben, als die früher untersuchten Nitrohydrochinone. *Dinitrobrenzcatechin* ist in saurer Lsg. farblos, bei p_H = 5,34 schlägt die Farbe nach gelb um u. bleibt bis p_H = 7,6 konstant, bei p_H = 12,05 wird die Lsg. rotbraun. p_{k_1} = 3,25, p_{k_2} = 10,39. *2-Nitroresorcin* zeigt sogar in saurer Lsg. gelbe Farbe, so daß p_{k_1} sich nicht bestimmen läßt. Die gelbe Farbe vertieft sich bei p_H = 5,34 u. wird bei p_H = 7,6 rotbraun, p_{k_2} = 6,34. *4,6-Dinitroresorcin* ist in Lsgg. unter p_H = 3,1 farblos, darüber gelb u. vertieft sich in der Farbe bei p_H = 6,47 ohne, daß auch weiterhin ein zweiter Farbenumschlag erfolgt. p_{k_1} = 4,22. p_{k_2} wächst demnach in der Reihenfolge: 2-Nitroresorcin = sehr gering, 2,5-Dinitrohydrochinon = 2,8, Mononitrohydrochinon = 3,25, 3,5-Dinitrobrenzcatechin = 3,25,

4,6-Dinitroresorcin = 4,22. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 2499—01. 1925. Nottingham, Univ.) TAUBE.

Otto Dimroth, Hans Eber und **Karl Wehr**, *Über das Benzochinondichlorid.* Nach THIELE (LIEBIGS Ann. **349.** 45 [1906]) sollten sich Benzochinondihalogenide (I.) in 2,3-Dihalogenhydrochinone (II.) umlagern. Bei freiwilliger Stabilisierung in festem Zustand wie in Lsg. entstehen jedoch unter Abspaltung von HX Halogenchinone (III.). Mit Acetanhydrid + H_2SO_4 erhielt THIELE aus I. (X = Br) nicht das erwartete 2,3-, sondern 2,5-Dibromhydrochinondiacetat (nach IV.). Auch bei dieser Rk. bildet sich zweifellos zunächst III. (X = Br), darauf addiert sich HBr an anderer Stelle. Im Gegensatz hierzu liefert, wie Vff. fanden, das viel stabilere *Chinondichlorid* (I., X = Cl) mit Acetanhydrid + H_2SO_4 (65°, 3 Tage) in sehr guter Ausbeute *2,3-Dichlorhydrochinondiacetat* (nach II., aus A., F. 121°), während mit p-Toluolsulfosäure an Stelle von H_2SO_4 in ca. 4 Wochen dauernder Rk. *2,5-Dichlorhydrochinondiacetat* (nach IV., F. 141°) entsteht. Nur unter besonderen Bedingungen verläuft demnach die Rk. I. ⟶ II. schneller als die bevorzugte Rk. I. ⟶ III. ⟶ IV. Die α-Naphthochinondihalogenide liefern unter denselben Bedingungen nur 2-Halogen-α-naphthochinone, offenbar weil das dem 5-C des Benzolkerns entsprechende C substituiert ist, ein Beweis für den Rk.-Verlauf I. ⟶ III. ⟶ IV. — Obige B. des 2,3-Dichlorhydrochinondiacetats verläuft sehr wahrscheinlich über das Zwischenprod. V. unter Abspaltung von $2\,CH_3CO_2H$, denn das im Bau eine gewisse Ähnlichkeit mit I. aufweisende *p-Diketo-cyclo-hexan* läßt sich unter fast den gleichen Bedingungen in das Tetraacetat VI. u. dieses in eine Verb. überführen, in der das *Dihydrohydrochinondiacetat* (VII. oder VIII.) vorliegen muß, obwohl das Material zu einer gründlichen Unters. noch nicht ausreichte. Sie oxydiert sich sehr leicht zum Hydrochinondiacetat. — Die Ursache, weshalb sich I. nicht von selbst in II. umlagert, ist darin zu suchen, daß diese Rk. in zwei Stufen — Tetrahydrobenzolderiv. ⟶ Dihydrobenzolderiv. ⟶ Benzolderiv. — verlaufen muß, von denen sich wohl nur die zweite spontan vollzieht.



I. (im folgenden immer X = Cl) besitzt noch den Charakter eines Oxydationsmittels, indem es z. B. HJ u. leuko-Methylenblau oxydiert. Die erste Reduktionsstufe ist daher jedenfalls *Dihydrodichlorhydrochinon* (IX.). In der Tat setzt I. aus KJ in essigsaurer Lsg. nur 2 J in Freiheit. Arbeitet man bei 0°, entfärbt mit Thiosulfat, äthert aus u. entfernt den Ä. im CO_2-Strom, so erhält man aus CCl_4 wenig einer Substanz vom F. ca. 92°, die mit h. W. HCl abspaltet, Br u. $KMnO_4$ redu-

ziert u. annähernd das für IX. berechnete Cl enthält. Dieselbe Rk. bei Zimmertemp. liefert *Chlorhydrochinon*, F. 105—106°. Von Zn-Staub u. Essigsäure oder wss. $CrCl_2$-Lsg. in H-Atm. wird I. zu *Hydrochinon*, von $SnCl_2$ u. HCl bei 0° zu *2,3-Dichlorhydrochinon*,, F. 144° (II., X = Cl), u. Chlorhydrochinon reduziert. Läßt man I. mit gesätt. SO_2-Lsg. 1—2 Tage bei 0° stehen, so enthält die Lsg. viel H_2SO_4, aber nur sehr wenig HCl (B. von IX.); erst beim Erwärmen wird reichlich HCl abgespalten, u. Ä. entzieht jetzt der Lsg. Chlorhydrochinon. H_2S wirkt bei Zimmertemp. auf I. nicht ein.

Für I. sind theoret. die beiden Formen X. u. XI. denkbar, doch konnte ein Isomeres nicht aufgefunden werden. Die bekannte Verb. entspricht der trans-Form XI., denn sie wird von $KMnO_4$ zur *i-Dichlorbernsteinsäure* vom F. 175° (vgl. Holmberg, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 2. 1; C. **1921**. I. 830) oxydiert. Die Cl-Addition an Chinon erfolgt demnach in trans-Stellung. Die Abspaltung von HCl aus I. zu Chlorchinon ist auch eine trans-Spaltung, dagegen sind die Red. zu Hydrochinon u. die B. von 2,3-Dichlorhydrochinon (Dechlorierung u. Dehydrierung von IX.) cis-Spaltungen. — Schließlich beschäftigen sich Vff. mit der Benzolsubstitutionstheorie von Böeseken-Holleman (Anlagerung u. nachfolgende Abspaltung). Substituenten, die nach o u. p dirigieren, sollen die Anlagerungsgeschwindigkeit an die Stellen 1,2 u. 1,4 erhöhen. Auf den vorliegenden Fall angewandt, müßte ein derartig substituiertes Chinon ein Dichlorid der Formel XII. liefern. Vff. haben jedoch nachgewiesen, daß sowohl das bekannte *Toluchinondichlorid* als die neu dargestellten *Acetaminochinon-* u. *Methoxychinondichloride* nach der Formel XIII. gebaut sind, denn sie liefern sämtlich bei der $KMnO_4$-Oxydation i-Dichlorbernsteinsäure (auch hier trans-Addition). Das steht im Widerspruch zu obiger Theorie, da der zweifellos vorhandene Einfluß der CO-Gruppen sich gleichmäßig auf beide Doppelbindungen erstreckt, diese sich also nur durch den Substituenten unterscheiden. Über andere Fälle von Additionserschwerung durch CH_3 vgl. v. Auwers u. Ziegler (Liebigs Ann. **425**. 295; C. **1922**. I. 333). Die Frage der Benzolsubstitution ist eine Frage der konkurrierenden Rk.-Geschwindigkeiten, u. über die Faktoren, von denen letztere abhängen, sind unsere Kenntnisse noch bescheiden.

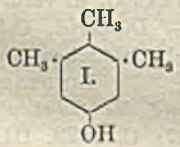
cyclo-Hexan-1,1,4,4-tetroltetraacetat, $C_{14}H_{20}O_8$ (VI.). Aus 2 g p-Diketo-cyclo-hexan in 16 ccm Acetanhydrid + 1 Tropfen konz. H_2SO_4 (Zimmertemp., 2 Stdn.). Tafeln aus A., F. 107°, sublimiert bei 200—220° unter teilweiser Zers., fast unl. in W., Ä., PAe., ll. in w. Eg. Wird von sd. wss. u. alkoh. Säure zu p-Diketo-cyclo-hexan verseift. Beständig gegen h. Chinolin. — Kocht man p-Diketo-cyclo-hexan kurz mit Acetanhydrid + H_2SO_4, so entsteht unter SO_2-Entw. Hydrochinondiacetat. — *Dihydrohydrochinondiacetat* oder *cyclo-Hexadien-1,4-dioldiacetat*, $C_{10}H_{12}O_4$ (VII. oder VIII.). Aus VI. mit Acetanhydrid + etwas p-Toluolsulfosäure (Rohr, mit CO_2 gefüllt, 50—60°, ca. 8 Tage), mit W. zers., mit PAe. extrahieren. Nadeln aus PAe., F. 94—95°, ll. Entfärbt $KMnO_4$ u. Br. Wird von h. verd. Säure zu p-Diketo-cyclo-hexan verseift. — *Acetaminochinondichlorid*, $C_8H_7O_3NCl_2$ (XIII., R = NH·$COCH_3$). Durch Einleiten von Cl in die gesätt. Chlf.-Lsg. von Acetaminochinon bei —10 bis —20°. Gelbliche Krystalle, F. 91° (Zers.), wl. in Bzl., PAe., zl. in Chlf., Essigester. Spaltet in sd. Lsgg. HCl ab. Oxydiert HJ u. leuko-Methylenblau. — *Methoxychinon*. Aus Methoxyhydrochinon, dessen Darst. nach Dakin (Amer. Chem. Journ. **42**. 492 [1909]) verbessert wurde, mit $Na_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4. Gelbe Prismen oder Nädelchen aus Bzl., F. 144—145°. — *Dichlorid*, $C_7H_6O_3Cl_2$ (XIII., R = OCH_3). Wie oben, mit PAe. fällen. Gelbliche Blättchen aus CCl_4. Spaltet leicht HCl ab. (Liebigs Ann. **446**. 132—47. 1925.) Lindenbaum.

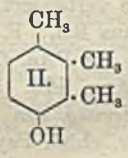
Otto Dimroth, *Die Mercurierung von Nitrobenzol und die Substitution im Benzolkern*. Holleman (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 367; C. **1923**. III. 1007)

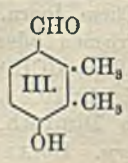
ist der Ansicht, daß für die Einführung eines zweiten Substituenten in C_6H_5X das Gesetz der Erhaltung des Substitutionstypus — Dirigierung bestimmter Substituenten (Klasse I.) nach o, p, anderer (Klasse II.) nach m — uneingeschränkt gilt. Das Verh. des Hg ist damit nicht im Einklang, denn es tritt in die o,p-Stellung auch in Ggw. von Substituenten der Klasse II. Nun hat HOLLEMAN (Chem. Rev. **1.** 187; C. **1924.** II. 1909) gefunden, daß bei der *Mercurierung von Nitrobenzol* nach der Vorschrift des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35.** 2033 [1902]) nicht nur o-Verb., sondern ca. 50% o-, 10% p- u. 40% m-Verb. entstehen. Vf. hat daraufhin seine früheren Verss. revidiert u. in der Tat die m-Verb. in Substanz isolieren, die p-Verb. indirekt nachweisen können. Auf Grund der Beobachtung, daß o- u. p-Bromnitrobenzol mit Hydrazin glatt unter B. der Hydrazine u. HBr reagieren, m-Bromnitrobenzol jedoch nur zu m-Bromanilin reduziert wird, wurde das Mischungsverhältnis (o- + p-Verb.) : m-Verb. = rund 60 : 40% gefunden, d. h. in Übereinstimmung mit HOLLEMAN. Trotzdem schließt sich Vf. den von diesem Autor daraus gezogenen Folgerungen nicht an. Benzoesäure wird fast ausschließlich in o-Stellung mercuriert (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35.** 2870 [1902]). Leider hat Vf. l. c. diese Rk. in einer Weise formuliert, daß HOLLEMAN daraus geschlossen hat, es handle sich um eine indirekte Substitution (Eintritt in die Seitenkette, dann Wanderung in den Kern), womit die Ausnahmestellung der Benzoesäure erklärt sei. Aus der ebenso formulierten Mercurierung der Salicylsäure (l. c.) hat OBERMILLER (Journ. f. prakt. Ch. **82.** 470 [1910]) sogar geschlossen, es gebe auch indirekte Substitutionen, die nach m dirigieren. Diese Schlüsse sind irrig. Man kann die beiden Säuren auch mit Mercuriacetat mercurieren (vgl. PESCI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **9.** I. 255 [1900]), es handelt sich also um direkte Substitutionen, indem wahrscheinlich Hg-Benzoat u. -Salicylat ebenso wie Hg-Acetat auf ein zweites Mol. Säure einwirken. Aus diesen u. weiteren Beispielen ergibt sich, daß bei der Mercurierung auch Substituenten der Klasse II. vorwiegend nach o,p dirigieren u. das eingangs zitierte Gesetz demnach nicht aufrecht erhalten werden kann. Der Substitutionstypus beruht auf einer Wechselwrkg. zwischen dem vorhandenen u. dem eintretenden Substituenten.

Versuche. (Mit **R. Schweizer** u. **C. Bamberger.**) 1 Teil Hg-Acetat u. 5 Teile Nitrobenzol (140—155°, $2^1/_2$ Stdn.), nach Erkalten Filtrat mit NaCl-Lsg. versetzen, Nitrobenzol durch Dampfdest. entfernen, trockenes Rohprod. zweimal mit A. auskochen. Ungel. Rückstand liefert aus Essigester *m-Nitrophenylmercurichlorid*, $C_6H_4O_2NClHg$, gelbliche Krystalle, F. 230—231° (236—237° nach KHARASCH u. CHALKLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. **43.** 611; C. **1921.** I. 939). Der erste alkoh. Auszug liefert *o-Nitrophenylmercurichlorid*, F. 183—184°, der zweite enthält *p-Nitrophenylmercurichlorid*, nachgewiesen als p-Nitrobrombenzol. — Zur Best. des Mischungsverhältnisses wird das rohe Gemisch der Chloride mit Br-KBr-Lsg. (geringer Überschuß) u. etwas Chlf. geschüttelt, Chlf.-Lsg. verdunstet, Rückstand mit N_2H_4-Hydrat u. CH_3OH erhitzt (Rohr, Toluolbad, ca. 40 Stdn.), mit HNO_3 angesäuert u. mit $AgNO_3$ gefällt. (LIEBIGS Ann. **446.** 148—54. 1925. Würzburg, Univ.) LINDENBAUM.

K. v. Auwers und **F. Wieners**, *Über symm. und asymm. Hemellitenol.* JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19.** 2518 [1886]) hat dem aus Hemellitol durch Sulfonieren u. Verschmelzen erhaltenen Phenol vom F. 81° die Formel des *s. Hemelli-*







tenols (I.) gegeben, während v. AUWERS u. SAURWEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2374; C. **1922**. III. 1258) für ihr synthet. dargestelltes u. daher zweifellos nach I. zu formulierendes Prod. den F. 107° fanden. Vff. haben festgestellt, daß die Verb. von JACOBSEN das *a.* oder *v. Hemellitenol* (II.) ist, denn sie haben es aus v. o-Xylenol über den Aldehyd III. synthetisiert. Übrigens ist nach bekannten Substitutionsregeln bei der Sulfonierung des Hemellitols die v. Sulfonsäure zu erwarten. II. tritt in zwei dimorphen Formen auf.

Versuche. *Hemellitol*, Kp. 174,7—175,5°, $D.^{22,0}_4$ 0,8913, $n^{22,0}_{He}$ = 1,51173, $E\Sigma$ für α = +0,19, für $\gamma-\alpha$ = +16%. — *v. Hemellitolsulfonsäure.* Mit konz. H_2SO_4 (Wasserbad). Aus 40%ig. H_2SO_4, F. 111—114°. *Amid*, F. 195—196°. — *2,3-Dimethyl-4-oxybenzaldehyd* (III.). Aus v. o-Xylenol nach GATTERMANN (LIEBIGS Ann. **357**. 326 [1907]). F. 171—172°. — *v. Hemellitenol*, $C_9H_{12}O$ (II.). 1. Aus dem Na-Salz obiger Sulfonsäure durch KOH-Schmelze bei 310°. 2. Durch Red. von III. nach CLEMMENSEN. Nach Dampfdest. F. 69°, ebenso nach folgender Dest. Kp. 235 bis 237°. Geht durch Erwärmen auf dem Wasserbad (allmählich auch bei Zimmertemp.), ferner durch Umkrystallisieren aus Lg. in die Form vom F. 81° über. Meist sll. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{14}O_2$, Öl, Kp. 239—241°. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_2N$, Blättchen aus verd. A., F. 126,5—127,5°. — *Benzolazo-v. -hemellitenol*, $C_{15}H_{16}ON_2$, gelbrote Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 110—111°, ll. in A., Eg. — *s. Hemellitenol* (I., l. c.). Darst. verbessert. Kp. 248—249°. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{14}O_2$, Nadeln aus Lg., F. 59—60°, meist ll. — *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_2N$, Nädelchen aus Lg., F. 148—149°, meist ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2815—18. 1925. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

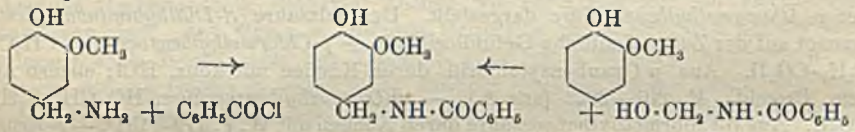
Francis H. Case, *Derivate der p-Oxymethylbenzoesäure.* II. *Ätherester.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1143; C. **1925**. II. 289.) Es wurden einige Ester der *p-Äthoxymethylbenzoesäure* dargestellt. Der salzsaure *β-Diäthylaminoäthylester* erzeugt auf der Zunge deutliche Gefühllosigkeit. — *p-Chlormethylbenzoesäure*, $CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Aus p-Cyanbenzylchlorid durch Kochen mit konz. HCl; ebenso aus dem Bromid. F. 201—202° (aus A.). — *p-Oxymethylbenzoesäure*, $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Aus p-Chlormethylbenzoesäure durch Kochen mit W. F. 179—181°. — *p-Brommethylbenzoesäure*, $C_8H_7O_2Br = CH_2Br\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Aus p-Cyanbenzylbromid beim Kochen mit konstant sd. HBr. F. 223—224° (aus A.). — *p-Äthoxymethylbenzoylchlorid*, $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_2H_5O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (I). Aus der Säure mit Thionylchlorid. $Kp._8$ 136—138°. — *p-Äthoxymethylbenzoesäurebenzylester*, $C_{17}H_{18}O_3 = C_2H_5O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2R$ (II; R = $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$). Aus I mit Benzylalkohol. Farbloses Öl; $Kp._5$ 198 bis 201°. *p-Carbäthoxybenzylester*, $C_{19}H_{22}O_5$ (II; R = $-CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2C_2H_5$). Aus I mit p-Oxymethylbenzoesäureäthylester. Farblose M., F. 36—37°; $Kp._3$ 243—244°; unl. in W., l. in A. — *Diäthylaminoäthylester*, $C_{16}H_{25}O_3N$ (II; R = $-CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Aus I in Bzl. mit Dimethylaminoäthylalkohol. Farbloses Öl; $Kp._5$ 183 bis 185°. — $C_{16}H_{25}O_3N\cdot HCl$; F. 122—123° (aus A.), l. in W. u. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 3003—05. 1925. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) OSTERTAG.

Francis H. Case, *Derivate der p-Oxymethylbenzoesäure.* III. *Aminoester.* (II. vgl. vorst. Ref.) *4-Chlormethyl-3-nitrobenzonitril* wurde mit absol.-alkoh. H_2SO_4 zum Äthylester verseift u. dieser in das Acetylderiv. $CH_3CO_2CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2C_2H_5$ (I) übergeführt; doch ließ sich der Nitroester kaum ohne Zers. dest., u. die Acetylverb. krystallisierte schlecht. *4-Acetoxymethyl-3-nitrobenzonitril* $CH_3CO_2CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$ (II) gibt mit alkoh. HCl *4-Oxymethyl-3-nitrobenzoesäureäthylester* $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)CO_2C_2H_5$ (III); dieser wurde mit Wasserstoff u. kolloidalem Platin zum Aminoester reduziert. Red. in Ggw. von Platinoxyd u. $FeCl_3$ lieferte unerwünschte Nebenprodd.

Versuche. *4-Chlormethyl-3-nitrobenzoesäureäthylester* $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2C_2H_5$. Aus 4-Chlormethyl-3-nitrobenzonitril mit absol.-alkoh. H_2SO_4.

Schweres, gelbes Öl. Kp.$_4$ 174°. — *4-Acetyloxymethyl-3-nitrobenzocsäureäthylester* $C_{12}H_{13}O_6N$ (I). Aus 4-Chlormethyl-3-nitrobenzoesäureester mit wasserfreiem Na-Acetat in A. Gelbe Krystalle aus Ä. u. PAe.; F. 57—58°. — *4-Oxymethyl-3-nitrobenzoesäureäthylester* $C_{10}H_{11}O_5N$. Aus 4-Acetoxymethyl-3-nitrobenzonitril mit gesätt. alkoh. HCl. Gelb, F. 115—116° (aus Essigester u. PAe.). — *Benzoylverb.* $C_{17}H_{15}O_6N$. Blaßgelbe Krystalle aus A. F. 129—130°. — *Phenylurethan* $C_{17}H_{16}O_6N_2$, F. 125 bis 126° (aus A.). — *4-Oxymethyl-3-aminobenzoesäureäthylester* $C_{10}H_{13}O_3N$. Aus dem Nitroester mit Zinn u. HCl in A. oder mit Wasserstoff u. kolloidalem Pt in essigsaurer Lsg. Farblos; F. 85—86° bezw. 83—84° (aus Bzl. u. PAe.), unl. in W., l. in A. — $C_{10}H_{13}O_3N \cdot HCl$, F. 129—130° (aus absol. A. u. PAe.), l. in W. — *4-Oxymethyl-3-nitrobenzoesäure-n-butylester.* $C_{12}H_{15}O_5N$. Aus dem acetylierten Nitril mit Butylalkohol u. HCl. Schweres, gelbes Öl. Kp.$_3$ 198—203°. — *4-Oxymethyl-3-aminobenzoesäure-n-butylester* $C_{12}H_{17}O_3N$. Aus dem Nitroester mit H_2 u. kolloidalem Pt. Farblose M., F. 76—77°, l. in verd. HCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 3005—09. 1925. Cambridge [Mass.], Harvard-Univ.]) Ostertag.

Edward Charles Snell Jones und **Frank Lee Pyman**, *Die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und scharfem Geschmack von Säureamiden.* Vff. streben eine Synthese von Verbb. an, welche schärfer im Geschmack sind als Capsaicin (vgl. Nelson, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1115; C. **1919**. III. 783) u. stellen zu diesem Zweck nach der Nelsonschen Methode (vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 2121; C. **1920**. I. 856) eine Reihe von Acylbenzylamiden her. Eine Reihe von Vanillylamiden stellen Vff. ferner nach der Einhornschen Methode (Liebigs Ann. **343**. 207 [1905]) dar u. stellen fest, daß die Substitution in p-Stellung zum Hydroxyl stattfindet. Die Herst. von Benzovanillylamid läßt sich nach beiden Methoden wie folgt formulieren:



Die Schärfe wurde nach Pearson (Pharmaceutical Journ. [4] **49**. 78; C. **1919**. III. 936) bestimmt u. eine Tabelle der eigenen sowie der Resultate anderer Forscher zusammengestellt. *α,i-Propyl-n-hexovanillylamid* hat nur 5% der Schärfe des n-Nonovanillylamids. Benzovanillylamid ist kaum, u. *Phenylacetovanillylamid* gar nicht scharf, während *β-Phenylpropionvanillylamid* 40% u. *γ-Phenyl-n-butyro-* u. *δ-Phenyl-n-valerovanillylamide* wenig mehr als 40% der Schärfe des n-Nonovanillylamids besitzen. *Mono-*, *Di-* u. *Trichloracetovanillylamide* u. *Brom-* u. *Jodacetovanillylamide* sind unter einander gleichwertig u. kaum scharf. Ist kein phenol. Hydroxyl im Mol. wie im *n-Nono-3,4-methylendioxybenzylamid* u. *n-Nono-4-methoxybenzylamid*, so sind die Verbb. nicht scharf, während *n-Nono-4-oxybenzylamid* 10% u. *Δω*-Undeceno-4-oxybenzylamid 30% der Schärfe des n-Nonovanillylamids zeigen. Die Einführung eines zweiten phenol. Hydroxyls in m-Stellung erhöht die Schärfe der Verb. noch weiter u. zwar bei *n-Nono-* u. *Δω-Undeceno-3,4-dioxybenzylamid* auf 25 u. 50% der Schärfe des n-Nonovanillylamids. Die Resultate stehen somit im allgemeinen mit der Theorie von Ott u. Zimmermann (Liebigs Ann. **425**. 314; C. **1922**. I. 350) in Einklang, nach der die Schärfe mit dem ungesättigten Charakter der Acylgruppe im Zusammenhang steht.

Versuche. Vanillylaminhydrochlorid, F. 227° (korr.), gibt die freie Base mit 2 H_2O. F. wasserfrei 145—146° (korr.). (Sämtliche FF. sind korr.). *Divanillylaminhydrochlorid*, $C_{16}H_{19}O_4N \cdot HCl$, aus W., F. 244°. *Divanillylamin*, F. 92°, Zers. 104°. Piperonylaminhydrochlorid F. 247°, Anisylaminhydrochlorid F. 244°. Dianisylamin F. 34°, Hydrochlorid F. 255°. p-Oxybenzylamin F. 109°. — *3,4-Dioxybenzylamin*,

$C_7H_9O_2N$, F. 158° (Zers.). Aus i-Propylmalonester, n-Butylbromid u. Na-Äthylat entsteht *i-Propyl-n-butylmalonsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, aus A., F. 105°. Bei der Dest. daraus *α,i-Propyl-n-hexansäure*, Kp. 220—225°, *Säurechlorid*, Kp. 155—158°, *Amid*, $C_9H_{19}ON$, aus Chlf., F. 93°. Undecensäure u. Heptaldehyd entstehen bei der Dest. von Castoröl bei 10 mm u. Kühlen der Vorlage auf —8°. γ-Phenyl-n-propylalkohol gibt mit PBr_3 das entsprechende Bromid u. dieses mit Na-Malonester u. nachfolgender Verseifung *γ-Phenyl-n-propylmalonsäure*, aus A., F. 95°, durch CO_2 Verlust bei 160—170° daraus *δ-Phenyl-n-valeriansäure*, F. 58°. Aus Guajacol u. N-Methylolundecenoamid entsteht *O-Aceto-N-undecenovanillylamid*, $C_{21}H_{31}O_4N$, aus A., F. 88°. Undecenoamid liefert mit Formaldehyd *N-Methylol-Δω-undecenoamid*, $C_{12}H_{22}O_2N$, aus Aceton, F. 77°. Es wurden folgende Verbb. neu hergestellt:

Verbindung	F.	Formel	Schärfe
α,i-Propyl-n-hexovanillylamid	124—125°	$C_{17}H_{27}O_3N$	5[1])
Phenylacetovanillylamid	112°	$C_{16}H_{17}O_3N$	0[2])
β-Phenylpropiovanillylamid	80—83°	$C_{17}H_{19}O_3N$	40
γ-Phenyl-n-butyrovanillylamid	93—95°	$C_{18}H_{21}O_3N$	>40
δ-Phenyl-n-valerovanillylamid	67°	$C_{19}H_{23}O_3N$	>40
β,p-Nitrophenylpropiovanillylamid	119°	$C_{17}H_{18}O_5N_2$	20
α, β-Dichlor-β-phenylpropiovanillylamid	164—165°	$C_{17}H_{17}O_3NCl_2$	3
Dichloracetovanillylamid	139—143°	$C_{10}H_{11}O_3NCl_2$	3
Trichloracetovanillylamid	76—79°	$C_{10}H_{10}O_3NCl_3$	3
Bromacetovanillylamid	94—95°	$C_{10}H_{12}O_3NBr$	3
Jodacetovanillylamid	114°	$C_{10}H_{12}O_3NJ$	3
n-Nono-3,4-dioxybenzylamid	78°	$C_{16}H_{25}O_3N$	25
Δω-Undeceno-3,4-dioxybenzylamid	70—74°	$C_{18}H_{27}O_3N$	50
n-Nono-3,4-methylendioxybenzylamid	92°	$C_{17}H_{25}O_3N$	0
n-Nono-4-oxybenzylamid	92°	$C_{16}H_{25}O_2N$	10
n-Nono-4-methoxybenzylamid	103°	$C_{17}H_{27}O_2N$	0

(Journ. Chem. Soc. London **127.** 2588—98. 1925. Manchester, Univ., Städt. Coll. für Techn.) Taube.

Alexander Mc Gookin und **Donald James Sinclair**, *Isomerien der Styrylalkylketone. II. Die Isomerien der Homologen der 2-Oxystyryl und 3-Methoxy-4-oxystyrylmethylketone.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125.** 2099; C. **1925.** I. 54.) Sämtliche untersuchten Oxystyrylketone zeigen, daß jedes Paar der Isomeren (gelbe u. farblose Form, l. c.) denselben F. besitzt, indem die Verbb. kurz vor oder beim Schmelzen sich in die jeweilig stabilere Form umlagern. Ferner färben sich alle untersuchten Oxystyrylketone beim Kochen mit konz. HCl rot, das gelbe Isomere im allgemeinen leichter als das farblose. Die früher (l. c.) geäußerte Ansicht, daß das gelbe Isomere das cis-Deriv. darstellt, läßt sich nicht aufrecht erhalten, indem sich ähnliche Rkk. auch bei Oxystyrylketonen abspielen, welche zu Pyryliumsalzbildung unfähig sind. Vff. weisen ferner durch die Analyse einiger Derivv. des von Decker u. Fellenberg (Liebigs Ann. **364.** 24. [1908]) beschriebenen Einwirkungsprods. von Salicylaldehyd auf Methyläthylketon nach, daß die Bruttoformel $C_{22}H_{22}O_3$ nicht zutrifft, ohne jedoch eine andere aufzustellen.

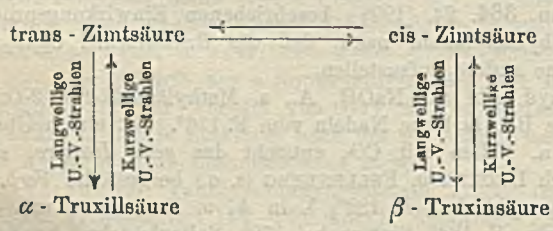
Versuche. Salicylaldehyd gibt mit NaOH, A., u. Methyläthylketon *2-Oxystyryläthylketon*, $C_{11}H_{12}O_2$, aus Bzl. farblose Nadeln vom F. 116°. Mit einem Überschuß an 10% Alkali u. A. u. Fällen mit CO_2 entsteht das *gelbe Isomere*, aus Cyanessigester, F. 116°. Nach Decker u. Fellenberg (s. o.) hergestellte *Verb. A* vom F. 246—247° gibt ein Acetylderiv., F. 182°, l. in A. u. Essigester, unl. in Alkali u. ein *Carbomethoxyderiv.*, F. 184°, Sintern bei 179°. Salicylaldehyd konden-

[1]) n-Nonovanillylamid = 100.

[2]) Schärfe in 1 : 1000 nicht mehr wahrnehmbar.

siert sich wie oben mit Methyl-n-propylketon zu *2-Oxystyryl-n-propylketon*, $C_{12}H_{14}O_2$, aus Bzl. farblose Nadeln vom F. 113°. Aus dem gelben Na-Salz mit CO_2 das *gelbe Isomere*, aus verd. k. A., F. 113°. Salicylaldehyd u. Methyl-n-hexylketon liefern *2-Oxystyryl-n-hexylketon*, $C_{15}H_{20}O_2$, aus verd. k. A. gelbe Nadeln vom F. 102—103°, beim Liegen lagert sich die Verb. in das *farblose Isomere* vom F. 102—103° um. Vanillin kondensiert sich mit Methyläthylketon zu *3-Methoxy-4-oxystyryläthylketon*, $C_{12}H_{14}O_3$, aus Bzl. + Hexan gelbe Nadeln vom F. 93°, ll. in A., Bzl., Aceton u. Chlf., wl. in W. u. Hexan. Daraus das *farblose Isomere*, aus wss. Lsg. als gelbes *Hydrat*, $C_{12}H_{14}O_3 \cdot H_2O$, F. 79—82°, wasserfrei-farblose Nadeln vom F. 93°. Vanillin u. Methyl-n-propylketon liefern *3-Methoxy-4-oxystyryl-n-propylketon*, $C_{13}H_{16}O_3$, aus wss. Aceton gelbe Würfel, F. 83°, l. in A., Bzl. u. Aceton. Die Mutterlauge der gelben Krystalle liefert das *farblose Isomere* vom F. 83°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2539—44. 1925. Liverpool, Univ.) Taube.

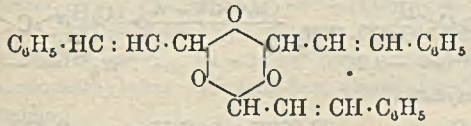
Hans Stobbe und **Alice Lehfeldt**, *Polymerisationen und Depolymerisationen durch Licht verschiedener Wellenlänge.* II. *α- und β-trans-Zimtsäure, allo-Zimtsäure und ihre Dimeren.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 484; C. **1924**. I. 2112.) Sonnenlicht polymerisiert die feste, rautenförmige *α-trans-Zimtsäure* in festem Zustande zur *α-Truxillsäure*; daneben entsteht wenig *β-Truxinsäure*; aus der *allo-Zimtsäure* entsteht in erster Linie *β-Truxinsäure* neben *trans-Zimtsäure* u. wenig *α-Truxillsäure*; neben den Polymerisationen finden also auch Umlagerungen der festen Zimtsäuren zu den entsprechenden Isomeren statt. — In wss., vor allem in salzsaurer Suspension werden die Iso- u. Polymerisierungen beider Säuren wesentlich beschleunigt; bei der allo-Säure findet nebenher eine vermehrte Harzbildung u. eine gesteigerte Autoxydation zu Benzaldehyd statt. Die Polymerisationsbeschleunigung bei HCl-Zusatz wird durch NaCl-Zusatz nicht weiter gesteigert; dagegen wirkt NaCl ohne HCl auch beschleunigend. — Die langwelligen U.-V.-Strahlen der Sonne begünstigen die Polymerisation, kurzwellige U.-V. Strahlen wirken dagegen hindernd. Letztere wirken auf die Truxill- u. Truxinsäuren depolymerisierend ein unter B. von trans-Zimtsäure aus *α*-Truxillsäure u. von *cis-Zimtsäure* aus *β*-Truxinsäure. Es wird also jedes Dimere zu demjenigen Monomeren depolymerisiert, aus dem es umgekehrt durch längerwelliges Licht entsteht. Je kürzerwellig das Licht, desto größer der Zerfall. Wird die *β*-Truxinsäure dest., so tritt als Depolymerisationsprod. nur trans-Zimtsäure auf, weil die aus *β*-Truxinsäure primär entstehende cis-Säure bei der hohen Temp. sofort zur trans-Säure isomerisiert wird. — Die Polymerisations- u. Depolymerisationserscheinungen sind aus der Lichtabsorption der monomeren u. dimeren Säuren abzuleiten. Die monomeren absorbieren mehr längerwellige, die dimeren Säuren nur kürzerwellige U.-V.-Strahlen. Die Dimeren sind weit lichtdurchlässiger als die Monomeren. Der Übergang der —C : C—-Bindung der Zimtsäuren in die —C·C—-Bindung der Cyclobutanverbb. wirkt stark hypsochrom. — Die Photopolymerisations- u. -depolymerisationserscheinungen lassen sich durch nebenst. Schema wiedergeben, aus dem hervorgeht, daß bei der Belichtung einer der vier Säuren ein Rk.-Gemisch entsteht, in dem alle vier vereint sein können. Ihr Mengenverhältnis hängt außer von der Wellenlänge des Lichtes ab von dem Aggregatzustande der Versuchsobjekte.



Durch Verss. über die Photoisomerisierung u. Photopolymerisation der *β-trans-*

Zimtsäure wird bewiesen, daß die nadelförmige, metastabile β-trans-Zimtsäure viel schneller als die rautenförmige, stabile α-trans-Zimtsäure zur cis-Zimtsäure isomerisiert wird, u. daß diese dann bei weiterer Belichtung, unter Ausschaltung der kürzerwelligen U.-V.-Strahlen direkt zur β-Truxinsäure polymerisiert wird. Die leicht isomerisierbare β-trans-Zimtsäure liefert demgemäß gute Ausbeuten an β-Truxinsäure, die schwer isomerisierbare α-trans-Zimtsäure wenig β-Truxinsäure, dafür aber reichliche Mengen α-Truxillsäure. — Während beim Erhitzen der α-Truxill- u. der β-Truxinsäure auf 300° nur trans-Zimtsäure als Depolymerisationsprod. auftritt, gelangt man bei der Bestrahlung mit kurzwelligem U.-V.-Licht von der α-Truxillsäure wiederum zur trans-Zimtsäure, von der β-Truxinsäure aber zur cis-Zimtsäure, so daß durch diese Photodepolymerisationen die nahen genet. Beziehungen dieser beiden Säurepaare erkannt u. die Anschauungen von de Jong (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55.** 467. **56.** 820; C. **1922.** I. 958. **1923.** I. 1432) über die B.-Vorgänge der α-Truxill- u. β-Truxinsäure widerlegt sind. — Ob die beiden gleichschm. α- u. β-trans-Zimtsäuren wahre chem. Isomere oder nur zwei Gattungen einer dimorphen trans-Zimtsäure sind, ist noch nicht zu entscheiden. — In einem Anhang weist Vf. die Prioritätsansprüche von de Jong (l. c.) zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2415—27. 1925. Leipzig.) Busch.

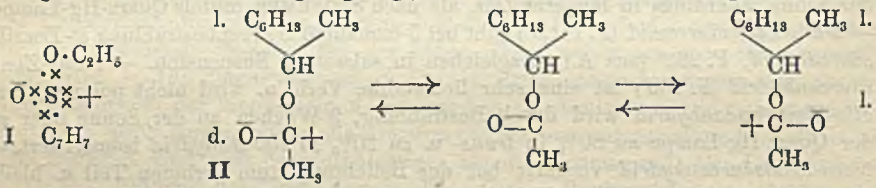
Hans Stobbe, *Zur Photochemie einiger Zimtsäurederivate.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat frühere Verss. von Liebermann ergänzt u. nach 6-monatlicher Sonnenbestrahlung von festem *Zimtsäuremethylester* (F. 33,4°) eine M. erhalten, die aus 96,8% unverändertem Ester, 0,2% Liebermannschem Polyester vom F. 321° u. 2,9% *α-Truxillsäuremethylester*, F. 174°, bestand. Der trans-Zimtsäuremethylester wird also einerseits zu einem tetrameren bezw. pentameren, andererseits zu einem dimeren Ester polymerisiert. — Diese beiden Rk.-Verläufe sind so zu erklären, daß der Zimtsäuremethylester durch die Sonnenwärme zeitweilig geschm. war u. in diesem Zustande das Höherpolymere bildete, daß dagegen die zur kühleren Tageszeit vorhandenen Krystalle in den festen Truxillsäuremethylester übergegangen sind (vgl. de Jong, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 826; C. **1923.** I. 1432). — Nach Verss. von Franz Karl Steinberger erfolgt die Isomerisierung einer wss. Lsg. des transzimtsauren Na zu allo-zimtsaurem Na schon durch das längerwellige U.-V.-Licht der Sonne, allerdings in längerer Zeit, als nach Stoermer mittels Quarz-Hg-Lampe. — *trans-Zimtsäureamid* (F. 141,5°) gibt bei 5-monatiger Sonnenbestrahlung *α-Truxillsäurediamid*, F. 266° (aus A.), desgleichen in salzsaurer Suspension. — *trans-Zimtsäureanhydrid* (F. 150°) ist eine sehr lichtstabile Verb. u. wird nicht polymerisiert. *allo-Zimtsäureanhydrid* wird durch Bestrahlung, 9 Wochen an der Sonne oder an der Quarz-Hg-Lampe zu 80% in *trans-* u. zu 20% in *allo-Anhydrid* isomerisiert. — *trans-Zimtsäureanhydrid* verharzt bei der Belichtung zum geringen Teil u. bleibt sonst unverändert. — *Zimtaldehyd* gibt nach 8-monatiger Sonnenbelichtung in evakuierten (17 mm Druck) Glasröhren eine M., die aus 60% unverändertem Aldehyd, 33% Zimtsäure u. 7% *Polyzimtaldehyd*, $(C_9H_8O)_4$, besteht; F. 103—112° (vgl. Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44.** 1560; C. **1911.** II. 132); das Polymere wird in Eg. durch $KMnO_4$ entfärbt; wird über 112° dunkelbraun; bei 240—300° dest. ein schwach gelbes Öl über, das nach Zimtaldehyd riecht; mit konz. H_2SO_4 oder $CCl_3 \cdot COOH$ gibt es ein Harz; eine Depolymerisation erfolgt dabei nicht. Als Basis für die Formel des Tetrameren käme nebenst. Formel eines Trimeren in Betracht; das 4. Mol. des Monomeren müßte derart an das Trimere addiert sein, daß die Aldehygruppe dabei beteiligt wäre, aber mindestens eine Doppelbindung erhalten bliebe. — *α-Bromzimt-*



säure verhält sich dem Licht gegenüber ganz indifferent. — Nach Verss. von **Max Richter** addieren *Zimtsäureamid* u. *Zimtsäureanilid*, letzteres schneller, sehr leicht Br unter B. der Dibromide, $C_6H_5 \cdot CH(Br) \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH_2$, F. 214°, aus A. u. Chlf. (Zers.) u. $C_6H_5CH(Br) \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, erweicht gegen 150°, F. 190° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2859—63. 1925.) Busch.

Hans Stobbe, *Die chemische Isomerie der drei cis-Zimtsäuren. Eine Entgegnung an A. W. K. de Jong.* Vf. hält gegenüber de Jong (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27.** 1219; C. **1919.** III. 821), welcher die Isomerie der drei *cis-Zimtsäuren* (*allo-Zimtsäure*, F. 68°, *i-Zimtsäuren*, F. 58° bezw. F. 42°) durch Trimorphie einer einzigen cis-Zimtsäure erklärt, seine Ansicht aufrecht, daß diese drei Säuren drei chem. verschiedene Individuen, also drei isomere cis-Zimtsäuren sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2620—26. 1925. Leipzig.) Zander.

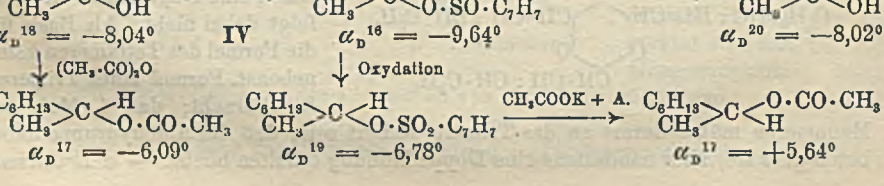
Henry Phillips, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Drehung von der chemischen Konstitution.* XXVII. *Die optischen Eigenschaften der n-Alkyl-p-toluolsulfinate.* (XXVI. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127.** 1169; C. **1925.** II. 917.) Vf. beschreibt eine Reihe von opt. akt. n-Alkyl-p-toluolsulfinaten. 2 Moll. n-Alkylester u. 1 Mol. *l-β-Octanol* liefern unter stark vermindertem Druck erhitzt *l-β-Octyl-p-toluolsulfinat* u. *l-p-Toluolsulfinsäureester*. Die Alkoholyse des Octylesters gibt *d-p-Toluolsulfinsäureäthylester*. Analog lassen sich aus n-Butyl-p-toluolsulfinat *l-n-Butyl-p-toluolsulfinat* u. *d-n-Butyl-p-toluolsulfinat* herstellen. Die Best. des Parachors (vgl. Sugden, Journ. Chem. Soc. London **125.** 1177; C. **1924.** II. 1899) des p-Toluolsulfinsäureäthylesters zu 410,3 zeigt, daß die Bindung zwischen dem S u. Sulfoxyl-O eine semipolare Bindung ist, was der Formel I entsprechen würde, in der die Valenzelektronen des S-Atoms durch Kreuze gekennzeichnet sind. Theoret. läßt sich ableiten, daß die opt. Aktivität der Verb. zurückzuführen ist auf ein Atom, welches an drei ungleiche Gruppen gebunden ist u. eine positve Ladung trägt, d. h. ein Elektron verloren hat. Im genannten Falle ist das S-Atom ein solches asymmetr. Atom. Diese Erwägungen lassen sich auch auf Ester von Carbonsäuren mit aktiven sekundären Alkoholen anwenden u. geben eine Erklärung für die komplexe Rotationsdispersion derselben, was sich durch Formel II, in der der Carbonyl-C den genannten Voraussetzungen genügt, veranschaulichen läßt. Die p-Toluolsulfin-



l,β-Octanol (1 Mol.) ($\alpha_D^{22} = -8{,}06°$) + Äthyl-l,p-toluolsulfinat ($\alpha^{25}_{5461} = -5{,}82$) —Mit n-Butylalkohol erhitzt→ n-Butyl-d,p-toluolsulfinat ($\alpha^{20}_{5461} = +0{,}32°$)

III + A → n-Butyl-l,p-toluolsulfinat ($\alpha^{25}_{5461} = -3{,}46°$)

+ B → (n-Alkyl-p-toluolsulfinat [2 Moll.] A = Äthyl, B = Butyl)



$\alpha_D^{18} = -8{,}04°$ —C_7H_7SOCl→ IV ($\alpha_D^{16} = -9{,}64°$) —CH_3COOK + A.→ ($\alpha_D^{20} = -8{,}02°$)

$\alpha_D^{18} = -8{,}04°$ —$(CH_3 \cdot CO)_2O$→ ($\alpha_D^{17} = -6{,}09°$)

IV —Oxydation→ ($\alpha_D^{19} = -6{,}78°$) —CH_3COOK + A.→ ($\alpha_D^{17} = +5{,}64°$)

säureester des l-β-Octanols u. l-Menthols zeigen Mutarotation, was auf eine gewisse Beweglichkeit des asymmetr. Sulfinsäuremol. schließen läßt. Die Resultate der beobachteten Mutarotationen sind in Tabellen zusammengefaßt. Die genannten Ester zeigen bei der Umesterung Umdrehung des Drehungssinnes, was der Waldenschen Umkehrung bei as-C analog ist. Die Resultate lassen sich in Schema III zusammenfassen. Der asymmetr. Charakter der p-Toluolsulfinester wird bei der Oxydation zerstört, u. die chem. Eigenschaften der resultierenden p-Toluolsulfonester unterscheiden sich stark von denen der ursprünglichen Ester. Im Falle des des l-ß-Octylesters veranschaulicht Schema IV die Rkk., im Falle des l-Mentholesters entstehen mit Eg. oder NH_4-Acetat d-neo-Mentholester.

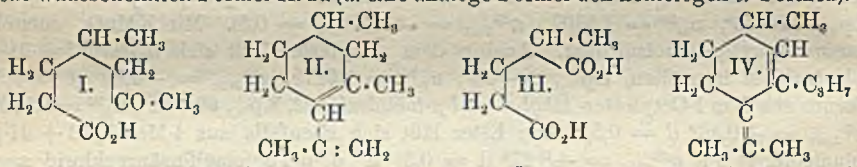
Versuche. p-Toluolsulfinsäurechlorid liefert in Ä. mit A. über K_2CO_3 *dl-p-Toluolsulfinsäureäthylester*, $C_9H_{12}O_2S$, Kp.$_{0,1}$ 90—104°, n_D^{25} = 1,5309. Analog *d l-p-Toluolsulfinsäure-n-butylester*, Kp.$_{0,1}$ 90—95°, n_D^{25} = 1,5195. Die Umsetzung von l-β-Octanol u. p-Toluolsulfinsäurechlorid in äth. Lsg. bei Ggw. von K_2CO_3 liefert *β-Octyl-p-toluolsulfinat*, Kp.$_{0,1}$ 125—128°, n_D^{20} = 1,5065, α_D^{22} = —22,16° (l = 1,0). Der Ester zeigt Mutarotation (s. o.). Er läßt sich ferner auch aus dem Säurechlorid u. l-β-Octanol mit Pyridin herstellen, desgleichen bei der Umsetzung von dl-p-Toluolsulfinsäureäthylester mit l-β-Octanol in der Hitze. Durch fraktionierte Dest. des β-Octylesters lassen sich *l-β-Octyl-l + dl-p-toluolsulfinat* u. *l-β-Octyl-d + dl-p-toluolsulfinat* isolieren. dl-p-Toluolsulfinsäureäthylester liefert mit l-Menthol *l-Menthyl-l + dl-p-toluolsulfinat*, aus PAe., F. 108—109°, ll. in Bzl., Ä. u. Aceton, $[\alpha]^{17}_{5461}$ = —239,9°; $[\alpha]^{17}_{4350}$ = —433,8°. Die Oxydation mit $KMnO_4$ liefert l-Menthyl-p-toluolsulfonat. Der obige l-Ester zeigt Mutarotation (s. o.). Aus den Mutterlaugen des bei —10° hergestellten l-Esters läßt sich *l-Menthyl-d + dl-p-toluolsulfinat* isolieren, $[\alpha]^{17}_{5461}$ = +35,04°; $[\alpha]^{17}_{4359}$ = +76,38°. Die Verb. verhält sich gegen $KMnO_4$ wie der l-Ester u. zeigt Mutarotation. l-β-Octanol u. dl-p-Toluolsulfinsäureäthylester geben bei 16 mm auf 60° erhitzt u. 2 Stdn. auf 40° bei geringerem Druck gehalten u. bei 0,1 mm fraktioniert *Äthyl-l + dl-p-toluolsulfinat*, Kp.$_{0,1}$ 74—76°, n_D^{25} = 1,5309, α^{25}_{5461} = —3,37° (l = 0,5). Mit $KMnO_4$ entsteht daraus Äthyl-p-toluolsulfonat, Analog dem Äthylester läßt sich *n-Butyl-l + dl-p-toluolsulfinat* herstellen, Kp.$_{0,1}$ 80—94°, n_D^{25} = 1,5175, α^{25}_{5461} = —4,59° (l = 0,5). Ferner aus dem l-Octylester *Äthyl-d + dl-p-toluolsulfinat*, Kp.$_{0,1}$ 60—61°, n_D^{25} = 1,5309, α^{25}_{5461} = +0,46° (l = 0,5). Der Ester läßt sich ebenfalls aus l-Menthyl-l + dl-p-toluolsulfinat mit α^{25}_{5461} = +8,27° (l = 0,5) u. dl-p-Toluolsulfinsäurechlorid nach der Behandlung mit dem halben Äquivalent l-β-Octanol herstellen. Ferner aus dem Säurechlorid nach analoger Behandlung mit Octanol u. Anilin das *p-Toluolsulfinanilid*, aus verd. A., F. 134°, $[\alpha]^{17}_{5461}$ = —1,1° (in Chlf.). Das Octanol kann bei der Rk. durch l-Menthol ersetzt werden. Äthyl-l + dl-p-toluolsulfinat liefert mit n-Butylalkohol erhitzt *n-Butyl-d + dl-p-toluolsulfinat*. l-Menthyl-p-toluolsulfinat gibt in Eg. 12 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt oder mit NH_4-Acetat 96 Stdn. auf 110° erhitzt *d-neo-Menthol*. Die Oxydation von l-β-Octyl-l + dl-p-toluolsulfinat mit $KMnO_4$ liefert *l-β-Octyl-p-toluolsulfonat*. Der l-Toluolsulfonsäureoctylester gibt in A. mit K-Acetat 17 Stdn. rückfließend erhitzt *d-β-Octylacetat*, K.$_{17}$ 82—92°, α_D^{17} = +5,64 (l = 1,0). Die Rk. zwischen d-β-Octyl-p-toluolsulfonat (aus dem d-Ester der Toluolsulfinsäure durch Oxydation) u. K-Benzoat in A. liefert *l-β-Octyläthyläther*, Kp.$_{17}$ 73—74°, α_D^{23} = —14,08° (l = 1,0) u. *l-β-Octylbenzoat*, Kp.$_{18}$ 168°, α_D^{23} = —28,70° (l = 1,0). Ferner *d-β-Octyläthyläther* (vielleicht opt. unrein), Kp.$_{17}$ 73—74°, $\alpha^{21,5}_{5461}$ = —18,08° (l = 1,0) aus d-β-Octanol, metall. K u. p-Toluolsulfonsäureäthylester. (Journ. Soc. Chem. London **127**. 2552—87. 1925. Battersea, Polytechn.) Taube.

V. Grignard und **J. Savard**, *Über die Konstitution des Pulegons, der tertiären Alkylpulegole und der Alkylpulegene.* Die Konst. des aus *Pulegon* durch Einw.

von CH_3MgJ u. Dehydratation des gebildeten *Methylpulegols* entstehenden *Methylpulegens* ist bisher noch zweifelhaft. Vff. haben die Frage mit Hilfe des Ozonverf. von GRIGNARD, DOEUVRE u. ESCOURROU (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 669; C. **1924**. I. 750) untersucht. Zunächst ergab die Anwendung dieses Verf. auf gewöhnliches Pulegon, daß dieses nicht einheitlich ist, sondern neben echtem Pulegon (β-Form, $\Delta^{4(9)}$) 15—18% *i-Pulegon* (α-Form, Δ^{8}) enthält. Die Einw. von RMgX verändert dieses Verhältnis nicht, man erhält ein entsprechend zusammengesetztes Gemisch von *tertiären* β- u. α-*Alkylpulegolen*. Dagegen tritt bei der Dehydratation dieser Alkohole teilweise Isomerisierung der β- zu den α-Formen ein, die eine Trennung der beiden Formen unmöglich macht. Auch scheinen die α-Pulegole viel widerstandsfähiger gegen wasserentziehende Agenzien zu sein als die β-Pulegole. Am besten wirken PCl_3 oder Acetanhydrid + K-Acetat. Dargestellt wurden die KW-stoffe aus *Methyl-*, *Propyl-*, *i-Propyl-* u. *Butylpulegol*. Die bei ihrer Ozonisation erhaltenen Mengen Aceton (i-Propylidengruppe) einerseits, Formaldehyd + Ameisensäure (CH_2-Gruppe) andererseits, ausgedrückt in Mol.-%, gibt nachfolgende Tabelle

	$(CH_3)_2CO$	$HCHO + HCO_2H$		$(CH_3)_2CO$	$HCHO + HCO_2H$
Methylpulegen . . .	28	68	i-Propylpulegen . .	56	43
Propylpulegen . . .	77	24	Butylpulegen . . .	45	50

wieder. Da die Zahlen sich in allen Fällen zu rund 100 ergänzen, so entstammen diese Oxydationsprodd. der ursprünglich vorhanden gewesenen Doppelbindung, d. h. die neue, durch die Dehydratation entstandene Doppelbindung liegt innerhalb des Ringes. Diese Annahme steht bestens im Einklang damit, daß *tert.-Butyl-* u. *Phenylpulegol* in gleicher Weise dehydratisiert werden können. — Die Lage dieser inneren Doppelbindung läßt sich aus der Säure I. ableiten, welche RUPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1750 [1908]) durch Ozonisation des Methylpulegens erhalten hat. Da dieses zu 68% aus der α-Form besteht (vgl. Tabelle), so kommt letzterer sehr wahrscheinlich Formel II. zu (u. eine analoge Formel den homologen α-Formen). —



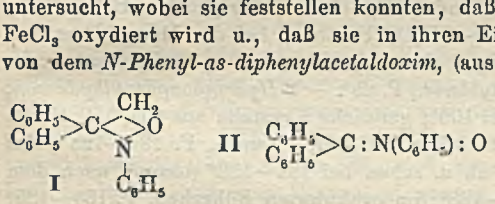
Die Lage der zweiten Doppelbindung in den β-Formen ergibt sich daraus, daß Propylpulegen (77% β-Form) bei der Ozonisation *α-Methylglutarsäure* (III.), F. 77°, liefert u. demnach Formel IV. besitzen muß. — Aufzuklären bleibt noch, weshalb sämtliche Alkylpulegene trotz vorhandener Konjugation keine Exaltation der Mol.-Refr. aufweisen, wenn man von der geringen Exaltation des Methylpulegens (0,1—0,2) absieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 589—92. 1925.) LINDENBAUM.

Thomas Gilbert Henry Jones und **Frank Berry Smith**, *Olefinterpenketone aus dem ätherischen Öl von blühender Tagetes glandulifera.* I. Das äther. Öl von Tagetes glandulifera enthält zwei unbekannte Ketone zu 5—10% u. 50—60% u. zwar *γ,η-Dimethyl-Δ^{α}-octen-ε-on*, $CH_2 : CH \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ u. *η-Methyl-γ-methylen-Δ^{α}-octen-ε-on*, $CH_2 : CH \cdot C : (CH_3) \cdot CH_2CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Für das letztere Keton schlägt Vf. den Namen *Tageton* vor.

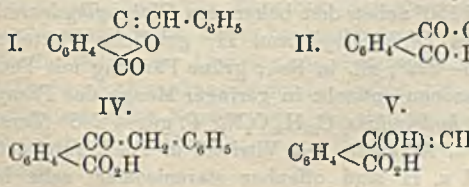
Versuche: Das äther. Öl aus Tagetes glandulifera ($d^{15,5} = 0,8638$, $n_D^{20} = 1,4820$, $[\alpha]_D = +4°$, aus Pflanzenteilen u. $d^{15,5} = 0,8743$, $n_D^{20} = 1,4870$, $[\alpha]_D = +2,5°$ aus Blüten) liefert bei der fraktionierten Dest. bei 3—4 mm d-Limonen, Ocimen u. *γ,η-Dimethyl-Δ^{α}-octen-ε-on*, $C_{10}H_{18}O$, $Kp._{760}$ 185—186°, $Kp._{30}$ 88—89°, $d^{15,5} = 0,8354$, $n_D^{20} = 1,4295$, $[\alpha]_D = +1,5°$. Das Keton reagiert nicht mit Na-Bisulfit, SCHIFFS Reagenz oder ammoniakal. Ag. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}ON_3$, aus

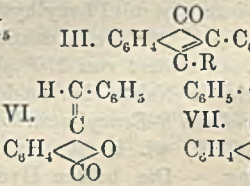
A. F. 92,5°, *Oxim*, $C_{10}H_{19}ON$, Kp.$_{760}$ 222°. Durch Red. des Ketons mit Na in A. entsteht *γ,η-Dimethyl-Δ$^{\alpha}$-octen-ε-ol*, $C_{10}H_{20}O$, Kp.$_{20}$ 92°, $n_D^{20} = 1,440$, $[\alpha]_D = +1,75°$. Mit Ni als Katalysator hydriert liefert das Keton *γ,η-Dimethyloctan-ε-on*, Kp.$_{760}$ 187—188°, $n_D^{20} = 1,4205$, $[\alpha]_D = -1,5°$, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{23}ON_3$, aus verd. A. F. 91,5°, *Oxim*, $C_{10}H_{21}ON$, Kp.$_{760}$ 224—225°. Daraus mit Na in A. *γ,η-Dimethyloctan-ε-ol*, $C_{10}H_{22}O$, Kp.$_{760}$ 195°, $n_D^{20} = 1,4270$. Die Oxydation des ungesätt. Ketons mit Permanganat liefert *β,i-Valeryl-α-methylpropionsäure*, $C_9H_{10}O_3$, F. 25°, Kp.$_{25}$ 169—171°, *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}O_3N_3$, aus W., F. 165°, *Semicarbazon des Äthylesters* aus A., F. 122°. Die höchste Fraktion des äther. Öles enthält das *Tageton*, $C_{10}H_{16}O$, Kp.$_{30}$ 102°, Kp.$_{760}$ 205—210°, $d^{15,5} = 0,8803$, $n_D^{20} = 1,4895$°, *Oxim*, $C_{10}H_{17}ON$, Kp.$_{25}$ 126, $n_D^{20} = 1,4820$. Das Tageton wird mit H_2 u. Pt-Schwarz zu *γ,η-Dimethyloctan-ε-on*, Kp.$_{760}$ 187—188° (s. o.) hydriert. Die Red. mit Na in feuchtem Ä. liefert eine *Verb.* $C_{10}H_{18}O$, Kp.$_{760}$ 197°, die elektrolyt. Red. ein *Pinakon*, $C_{20}H_{34}O_2$, Kp.$_4$ 183°, $n_D^{20} = 1,4820$. Die Oxydation mit Permanganat gibt i-Valeriansäure. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2530—39. 1925. Brisbane. Univ. Queensland.) TAUBE.

George Norman Burkhardt, Arthur Lapworth und **James Walkden**, *Polaritätstheorie und viergliedrige Ringe. Die Nichtexistenz des 2,3,3-Triphenylmethylen-1,2-oxaimins.* (Vgl. S. 626.) INGOLD u. WEAVER (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1461; C. **1924**. II. 1350) haben aus Nitrosobenzol u. as-Diphenyläthylen eine Verb. erhalten, die gegen Permanganat beständig ist u. der die Formel I zugeschrieben wurde. Vff. haben nunmehr dieselbe Verb. hergestellt u. untersucht, wobei sie feststellen konnten, daß die Verb. in methylalkoh. Lsg. von $FeCl_3$ oxydiert wird u., daß sie in ihren Eigenschaften vollkommen verschieden von dem *N-Phenyl-as-diphenylacetaldoxim*, (aus as-Diphenylacetaldehyd u. N-Phenylhydroxylamin) ist. Die genauere Unters. ergab, daß die von INGOLD u. WEAVER (vgl. auch Journ. Chem. Soc. London **127**. 378; C. **1925**. I. 1997) hergestellte Verb. mit *N-Phenyldiphenylnitron* (II) ident. ist u. das Prod. einer komplexen Rk. unter Verlust eines C-Atoms darstellt. B. viergliedriger Ringe, was der Polaritätstheorie widersprechen würde, tritt somit bei dieser Rk. nicht ein. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2458—61. 1925. Manchester, Univ.) TAUBE.



Richard Weiß und **Robert Sauermann**, *Über die Bildung von 2-Phenyl-3-arylindonen aus Benzalphthalid, dessen Verseifung zu einer neuen Säure und die Darstellung eines stereoisomeren Benzalphthalids. Benzalphthalid* (I.) liefert mit Aryl-MgBr *2-Phenyl-3-arylindone* (III.). Die als Zwischenprodd. anzunehmenden o-Aroyldesoxybenzoine (II.) konnten nicht gefaßt werden. — Mit sd. alkoh. KOH gibt I. nach GABRIEL u. MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 1018 [1878]) eine Säure $C_{15}H_{12}O_3 + H_2O$, F. 76°, was Vff. bestätigt haben. Setzt man dagegen zur sd. alkoh. Lsg. von I. mehrmals konz. NH_4OH u. fällt schließlich mit W., so erhält man eine H_2O-freie Säure $C_{15}H_{12}O_3$, F. 165°. Durch Verseifung von I. können eine Desoxybenzoin-o-carbonsäure (IV.) u. zwei cis-trans-isomere Enolsäuren der Formel V entstehen. Vff. nennen ihre Säure bis auf weiteres *allo-Desoxybenzoin-o-carbonsäure*. Sie läßt sich in eine um H_2O ärmere, mit I. isomere Verb. über-





führen, die durch Alkali nicht verseift wird u. nicht mit RMgX reagiert. Trotzdem halten Vff. die Verb. für ein Stereoisomeres von I., welch letzteres theoret. in einer cis-Form (VI.) u. einer trans-Form (VII.) auftreten kann, u. nennen sie daher *allo-Benzalphthalid.* Sie liefert wie I. ein Monobromderiv.

2,3-Diphenylindon, $C_{21}H_{14}O$ (nach III.). Aus I. in Bzl. mit äth. C_6H_5MgBr-Lsg. Trennung von I. mittels cyclo-Hexan. Rote Krystalle aus Eg., F. 153—155°. H_2SO_4-Lsg. smaragdgrün. — *2-Phenyl-3-o-tolylindon*, $C_{22}H_{16}O$. Zur Trennung von I. wurde mit konz. NH_4OH in A. gekocht, Ä. zugesetzt u. mit verd. Lauge ausgeschüttelt. Orangegelbe Krystalle aus Eg., F. 123—125°. H_2SO_4-Lsg. grün. — *2-Phenyl-3-α-naphthylindon*, $C_{25}H_{16}O$, braune Krystalle, F. 183—185°. H_2SO_4-Lsg. violett. — *allo-Desoxybenzoin-o-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_3$ (IV. oder V.), Nadeln aus Bzl. oder W., F. 165°, l. in k. verd. Lauge, daraus mit W. nicht fällbar. Gibt mit $(CH_3)_2SO_4$ oder CH_2N_2 keinen Ester. — *allo-Benzalphthalid*, $C_{15}H_{10}O_2$. Aus dem vorigen durch Lösen in verd. Lauge u. Fällen mit konz. HCl oder mit HCl-Gas in sd. A. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 185—187°. — *Bromderiv.*, $C_{15}H_9O_2Br$. In Chlf. Krystalle aus Bzl. oder Chlf., F. 211—214°. — *Verb.* $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Durch Einleiten von nitrosen Gasen in die Bzl.-Suspension des allo-Benzalphthalids. Schwefelgelbe Krystalle aus A., dann Bzl., F. 206—210°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2736—40. 1925. Wien, Univ.) Lindenbaum.

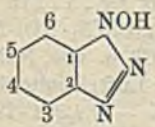
Hermann Leuchs und **Georg Kowalski**, *Über das Verhalten einiger Hydrindone gegen Phenylhydrazin.* In Anschluß an Leuchs u. Winter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1520; C. **1925.** II. 2144) wurden andere Hydrindone der gleichen Behandlung unterworfen. — *α-Hydrindon* $C_9H_8O + 3H_2O$, Prismen, bei der Dampf-Dest. mit W., verliert bei 20° u. 15 mm über P_2O_5 das Krystallwasser. — *1-Hydrindonoxim* gibt mit Acetylchlorid bei 95° das *Acetylderiv.*, F. 85°. — *1-Hydrindonphenylhydrazon*, aus dem Keton mit Phenylhydrazin bei 100°; gelbliche Krystalle aus CH_3OH, F. 124 bis 128° (braun); nach Auskochen mit 10 Tln. CH_3OH, Prismen, F. 124—128°; das Ungel. war heller, sintert von 129° ab u. schm. bei 131—133° (braun), nach dem Umlösen aus CH_3OH wieder bei 124—128°; im evakuierten Röhrchen, F. 134—135° gelblich ohne Zers., die ungel. Proben bisweilen 1—2° niedriger; das Umlösen erzeugt eine Verunreinigung, die beim Erhitzen an der Luft die Zers. katalysiert u. den F. erniedrigt. — Ein Übergang in struktur- oder stereoisomere Formen ließ sich auch durch H_2S, SO_2 etc. nicht herbeiführen. — *o-Benzylenindol*, $C_{15}H_{11}N$, aus dem Hydrazon mit sd. HCl, F. 254°, im evakuierten Röhrchen scharf 254—255°, lagert sich weder mit HCl noch mit Phenylhydrazin um; gibt bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Monoacetylverb.* $C_{17}H_{13}ON$, stark lichtbrechende, farblose Prismen, aus Ä., F. 130°; sll. in Chlf., l. in w. A. 1 : 40. — *2-Äthyl-1-hydrindon*, $C_{11}H_{12}O$, aus α-Äthylhydrocinnamoylchlorid in PAe. mit $AlCl_3$ in PAe.; Kp.$_{18}$ 144°; sll. in organ. Mitteln, swl. in W.; gelblich, riecht aromat. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}ON_3$, Prismen, aus abs. A., F. 200—203° (hellbraun). — *Phenylhydrazon.* — *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{17}H_{17}N_2Br$, fast farblose Prismen, aus 30 Tln. w. PAe., F. 82°; an der Luft ziemlich lange haltbar; zers. sich schneller in Ä., A. — Gibt mit Hydroxylamin keine Umsetzung, mit Phenylhydrazin bei längerem Erhitzen keinen Körper, der dem $C_{23}H_{25}N_3$ (l. c.) analog ist. — *2-Brom-2-äthyl-1-hydrindon*, $C_{11}H_{11}OBr$, aus dem Keton in Chlf. mit Br; farblose Krystalle, aus A. F. 45—46°. — *Bishydrindon-2,2'-spiran* gibt mit Phenylhydrazin bei 130° neben dem bekannten *Diphenylhydrazon* I $C_{29}H_{24}N_4$ (F. 201°) ein damit isomeres *Diphenylhydrazon* II; gelbliche Blättchen, aus h. A., sintert von 210° ab, F. 220—222°; zll. in Bzl.; grüne Färbung mit $FeCl_3$ u. Vitriolöl. Neben den beiden Hydrazonen entsteht in geringer Menge das *Phenylhydrazid des β-Benzyl-o-carbonsäure-α-hydrindons*, $C_{23}H_{20}O_2N_2$, F. gegen 238° (Zers.); ll. in Chlf., wl. in A., unl. in verd. Alkalien; mit Vitriolöl u. $FeCl_3$ rotviolette Färbung. — Die beiden Hydrazone I u. II sind offenbar stereoisomer; sehr be-

ständig; I kann nicht in II bei 130° umgewandelt werden; wenn Spiran u. Base bei 130° gemischt werden, entstehen beide Hydrazone nebeneinander, beim Kochen in A. nur I. — *2-Benzyl-o-carbonsäure-1-hydrindon* gibt mit Phenylhydrazin bei 130° das Diphenylhydrazon II des Spirans u. das Phenylhydrazid der Säure.

Anhang: **Hermann Leuchs**, *Nachträge zu den Arbeiten über α-Hydrindon-β-oxalester* (mit **Georg Kowalski**) *und Anthroxansäure.* Der früher (S. 379) dargestellte *Hydrindonoxalester* etc. ist schon von Ruhemann (Journ. Chem. Soc. London **101.** 2542; C. **1913.** I. 1281) dargestellt. Das *Anhydrid* $C_{19}H_{16}O_2N_2$ halten Vff. mit dem von Ruhemann erhaltenen trotz des anderen F. für ident. Die *Anthroxansäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1452; C. **1925.** II. 2140) etc. wurden schon von v. Auwers (Liebigs Ann. **437.** 78; C. **1924.** II. 2259) spektrochem. unters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2822—27. 1925. Berlin, Univ.) Busch.

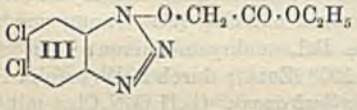
Ernst Müller, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.* I. Einleitung zu den folgenden Abhandlungen über die Einw. von Hydrazin auf Nitro- u. Halogennitrobenzole u. -naphthaline. Neben der Red. der Nitrogruppen tritt in einigen Fällen Substitution von Halogen gegen den Hydrazinrest ein. Als Regel gilt hierfür, daß Cl, das einer Nitrogruppe benachbart ist, leicht gegen den Hydrazinrest ausgetauscht wird. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111.** 273—76. 1925.) Zander.

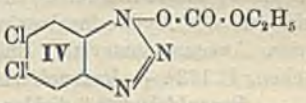
Ernst Müller, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.* II. **Georg Zimmermann**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Je nach der Art weiterer Substituenten ist eine Nitrogruppe im Benzolkern verschieden beständig gegen die Red. durch Hydrazinhydrat. Insbesondere gelingt die Red. einer zweiten Nitrogruppe viel schwerer als die der ersten. — Während *m-* u. *p-Nitrobenzoesäure* nach Curtius u. Bollenbach (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76.** 234; C. **1908.** I. 35) selbst im Einschlußrohr bei 125° gegen Hydrazinhydrat beständig sind, finden Vff., daß schon Erhitzen dieser beiden Säuren mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad genügt, um sie zu *m-* bezw. *p-Aminobenzoesäure* zu reduzieren. — Die Red. der 3 isomeren *Nitrotoluole* erfolgt erst bei 130° im Bombenrohr, die Red. der *Nitraniline* (zu Phenylendiaminen) erst bei 140° im Einschlußrohr. — *2,4-Dinitrotoluol* wird von Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. zu *2-Nitro-4-aminotoluol* reduziert, weitere Red. zu *2,4-Diaminotoluol* erfolgt erst bei 140° im Bombenrohr. — *m-* u. *p-Chlornitrobenzol* ergaben bei Wasserbadtemp. *m-* bezw. *p-Chloranilin*; *o-Chlornitrobenzol* reagierte erst bei 120°, u. zwar entstand hier *Benzolazimidoldiammonium* (Hydrazinsalz des Benzolazimidols). Intermediär entsteht offenbar o-Nitrophenylhydrazin, welches sich unter Wasserabspaltung zu Benzolazimidol umsetzt; dieses bildet mit Hydrazin ein Salz. — *1-Nitro-2,4-dichlorbenzol* lieferte analog mit überschüssigem Hydrazinhydrat das *4-Chlorbenzolazimidol* (Bezifferung des Benzolazimidols vgl. nebensteh. Schema), welches stärker sauer ist als Benzolazimidol. — *1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol* bildete mit 2 Moll. Hydrazinhydrat *2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin*, mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat *2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol*; beide Hydrazinverbb. ließen sich aber nicht in Azimidole überführen. Da schon von Borsche (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 669; C. **1921.** I. 862) verschiedene Derivv. dieser beiden Hydrazinverbb. beschrieben sind, vervollständigen Vff. die Reihe der Derivv. nur durch die bisher noch nicht beschriebenen. — 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin liefert bei der Diazotierung zunächst eine unbeständige, gelbe Nitrosoverb., die sich beim Erwärmen mit Lösungsmm. oder für sich allein unter Abspaltung von N u. W. zu *2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dichlorazobenzol* umsetzt.



Experimenteller Teil. *m-Nitrobenzoesaures Hydrazin*, aus beiden Komponenten in alkoh. Lsg. bei Zimmertemp., Nadeln aus A., F. 182°. — *m-Aminobenzoesäure*, $C_7H_7O_2N$, aus m-Nitrobenzoesäure in alkoh. Lsg. mit 2 Äquivalenten Hydrazinhydrat durch $^1/_2$-std. Erhitzen auf dem Wasserbad, F. 173,5°, aus W. — *p-Aminobenzoesäure*, analog aus p-Nitrobenzoesäure. — *p-Toluidin*, aus p-Nitrotoluol u. Hydrazinhydrat durch 4-std. Erhitzen auf 130° im Bombenrohr, F. 43°, aus wss. A., Ausbeute fast theoret. — *m-Toluidin*, analog aus m-Nitrotoluol. — *o-Toluidin*, analog aus o-Nitrotoluol. — *p-Phenylendiamin*, aus p-Nitranilin u. Hydrazinhydrat durch 4-std. Erhitzen auf 150° im Bombenrohr. — *o-* u. *m-Phenylendiamin*, analog aus o- u. m-Nitranilin. — *2-Nitro-4-aminotoluol*, aus 2,4-Dinitrotoluol in alkoh. Lsg. durch 6-std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad, F. 77,5°, aus PAe. — *Benzoylverb.*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. — *2,4 Toluylendiamin*, aus vorigem durch 4-std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 140°, F. 99°; wird auch aus 2,4-Dinitrotoluol mit der entsprechenden Menge Hydrazinhydrat erhalten. — *Dibenzoylverb.*, $C_{21}H_{18}O_2N_2$, Würfel, F. 222°. — *m-Chloranilin*, aus m-Chlornitrobenzol durch 2-std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad, Kp. 232°, Ausbeute 84%. — *Benzolazimidol*, $C_6H_5ON_3$, aus o-Chlornitrobenzol durch 4-std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat zum Sieden (im Luftbad) u. Zers. des entstandenen Hydrazinsalzes (welches nicht gereinigt werden konnte) mit HCl, weiße Nadeln aus W., F. 156°, Ausbeute 88%. — *Hydrazinsalz*, $C_6H_9ON_5$, aus beiden Komponenten, F. 110—120°. — *4-Chlorbenzolazimidoldiammonium* (Hydrazinsalz des 4-Chlorbenzolazimidols), $C_6H_8ON_5Cl$, aus 1-Nitro-2,4-dichlorbenzol in alkoh. Lsg. durch 5-std. Erhitzen auf dem Wasserbad, weiße Nadeln aus A., F. 182—183° (Zers.), Ausbeute 89%. — *4-Chlorbenzolazimidol*, $C_6H_4ON_3Cl$, aus vorigem durch Zers. mit HCl, weiße Blättchen aus verd. A., die bei 204—205° lebhaft verpuffen; ist eine starke Säure, die aus Carbonaten CO_2 frei macht. — *K-Salz*, $C_6H_3ON_3ClK$, mit Kali in alkoh. Lsg., weiße, glänzende Blättchen, die über 300° lebhaft verpuffen. — *4-Chlorbenzolazimidoläthyläther*, $C_8H_8ON_3Cl$, aus vorigem u. Äthyljodid in alkoh. Lsg. (4 Stdn. Wasserbad), schwach gelbe Nädelchen, F. 59—60°. — *4-Chlor-O-benzoylbenzolazimidol*, $C_{13}H_8O_2N_3Cl$, aus 4-Chlorbenzolazimidol u. Benzoylchlorid in aceton. Lsg., farblose Blättchen, F. 126°; beim Kochen mit A. entstehen Benzoesäureäthylester u. m-Chlorbenzolazimidol. — *Benzaldehyd-(2,4-dinitro-5-chlorphenylhydrazon)*, $C_{13}H_9O_4N_4Cl$, aus 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin u. Benzaldehyd in Eg., orangefarbene Nadeln aus viel Eg., F. 242°. — *Aceton-(2,4-dinitro-5-chlorphenylhydrazon)*, $C_9H_9O_4N_4Cl$, analog mit Aceton, gelbe Nadeln aus A., F. 123°. — *Acetessigester-(2,4-dinitro-5-chlorphenylhydrazon)*, $C_{12}H_{13}O_6N_4Cl$, analog mit Acetessigester (mit A. als Lösungsm.), glänzende Rhomboeder aus A., F. 115°. — *Formaldehyd-(2,4-dinitro-5-chlorphenylhydrazon)*, $C_7H_5O_4N_4Cl$, mit Formaldehyd in alkoh. Lsg., gelbe Nadeln aus 80%ig. A., F. 124°. — *1-N^β-Benzoylhydrazino-2,4-dinitro-5-chlorbenzol*, $C_{13}H_9O_5N_4Cl$, aus 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin u. Benzoylchlorid, rotgelb, aus Eg., F. 219°. — *2,4-Dinitro-5-chlornitrosophenylhydrazin*, $C_6H_4O_5N_5Cl = C_6H_2(NO_2)_2(Cl)\cdot N(\cdot NO)\cdot NH_2$, aus 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin in alkoh. Lsg. (+ konz. HCl) u. wss. $NaNO_2$-Lsg. (Eiskühlung), zers. sich bei 85°, äußerst unbeständig an der Luft; spaltet beim Erhitzen mit Lösungsmm. oder für sich quantitativ 1 Mol. N ab. — *2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dichlorazobenzol*, $C_{12}H_4O_8N_6Cl$, aus vorigem durch Zers. mit 50%ig. Essigsäure, F. 93°, aus 50%ig. Essigsäure. — *2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzoldihydrochlorid*, aus 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol u. HCl, hellgelbe Krystalle aus verd. HCl; durch W. teilweise hydrolysierbar. — *Sulfat*, schwach gelbe Krystalle, zers. sich bei 213°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{20}H_{16}O_6N_6 = C_6H_2(NO_2)_2(NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, hellorangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 300°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 277—92. 1925.) Zander.

Ernst Müller, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.* III. **Walter Hoffmann**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von (2 Moll.) Hydrazinhydrat auf (1 Mol.) *2,4,5-Trichlornitrobenzol* in der Hitze entsteht neben *3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin* (I) aus letzterem durch Kondensation *4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium* (Hydrazinsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols) (Bezifferung des Benzolazimidols vgl. vorst. Ref.). I bildet nur mit starken Säuren Salze, die leicht hydrolysierbar sind. Mit Aldehyden u. Ketonen entstehen gut krystallisierende Hydrazone. In verd. Alkalien löst sich I beim Erwärmen mit violetter Farbe; beim Kochen mit konz. Alkalien entstehen *3,4-Dichlor-6-nitrophenol* (?) u. geringe Mengen *4,5-Dichlorbenzolazimidol* (II). HNO_2 ergibt mit I das *3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid*, welches beim Kochen mit konz. Alkali in Stickstoffnatrium u. ein Phenol, wahrscheinlich 3,4-Dichlor-6-nitrophenol, gespalten wird. — Mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat erhält man aus 2,4,5-Trichlornitrobenzol das Diammonsalz von II; ein weiteres Cl-Atom war nicht gegen den Hydrazinrest austauschbar. — II ist eine ziemlich starke Säure; es entwickelt aus Carbonaten CO_2 u. bildet auch mit schwachen Basen (z. B. Anilin) gut krystallisierende Salze. Durch Einw. von Alkyljodiden auf das K-Salz wurden die entsprechenden Äther, mit Acylchloriden die entsprechenden Acylverbb. erhalten. — Bei der Einw. von wasserfreiem Hydrazin auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol in absol.-alkoh. Lsg. in der Hitze entstand neben dem Hydrazinsalz von II ein Dichlornitrophenylhydrazin (F. 172°), das von I verschieden war; wahrscheinlich handelt es sich um das *2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin*, das aus dem offenbar in dem 2,4,5-Trichlornitrobenzol enthaltenen 2,3,4-Trichlornitrobenzol entstanden ist. Ein weiteres Cl-Atom war auch bei der Einw. von wasserfreiem Hydrazin nicht durch den Hydrazinrest zu ersetzen.

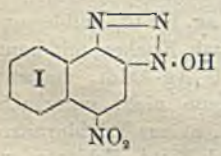




Experimenteller Teil. *3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin*, $C_6H_5O_2N_3Cl_2$ (I), aus 2,4,5-Trichlornitrobenzol in alkoh. Lsg. u. Hydrazinhydrat durch 2-std. Erhitzen auf dem Wasserbad, Waschen des Nd. mit W. (Entfernung von Hydrazinhydrochlorid u. 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium), danach mit CS_2 (Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial), Rückstand aus A. umkrystallisieren, orangegelbe, monokline Krystalle, F. 194,5°, Pleochroismus von Hellgrün bis Gelbbraun. — *Benzaldehyd-(3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazon)*, $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$, aus vorigem mit Benzaldehyd, gelbrote Blättchen aus A., F. 184°. — *Salicylaldehyd-(3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazon)*, $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$, aus I u. Salicylaldehyd, gelbgrüne, rhomb. Krystalle aus A., F. 207°; Alkalien färben die Lsg. tief violett. — *Resorcylaldehyd-(3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazon)*, $C_{13}H_9O_4N_3Cl_2$, aus I u. Resorcylaldehyd, orangerote, rhomb. Nadeln aus A., F. 251°. — *Aceton-(3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazon)*, $C_9H_9O_2N_3Cl_2$, aus I u. Aceton, citronengelbe Nadeln aus A., F. 157°. — *Benzophenon-(3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazon)*, $C_{19}H_{13}O_2N_3Cl_2$, aus I u. Benzophenon, hellgelbe Blättchen aus A., F. 162°. — *3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid*, $C_6H_2O_2N_4Cl_2 = C_6H_2(Cl)_2(NO_2)\cdot N_3$, aus I durch Diazotierung in salzsaurer Lsg. bei 0°, gelbbraune Nadeln aus A., F. 56°, verpufft bei weiterem Erhitzen; durch Kochen mit konz. Kalilauge wird die Azoimidogruppe abgespalten (Nachweis als Ag-Azid), das entstehende Phenol, F. 34°, konnte wegen zu geringer Ausbeute nicht untersucht werden. — *4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium*, $C_6H_7ON_5Cl_2$, a) aus Trichlornitrobenzol in alkoh. Lsg. u. 4 Äquivalenten Hydrazinhydrat durch 3-std. Erhitzen auf dem Wasserbad (nicht analysenrein erhalten), b) aus 4,5-Dichlorbenzolazimidol u.

Hydrazinhydrat, weiße Nadeln aus A., F. 205° (Zers.). — *4,5-Dichlorbenzolazimidol*, $C_6H_3ON_3Cl_2$ (II), a) aus vorigem durch Zerlegung mit HCl, b) aus I durch Kochen mit konz. Alkali (geringe Ausbeute), c) aus I in alkoh. Suspension u. Hydrazinhydrat durch 1-std. Erwärmen auf dem Wasserbad, weiße Nadeln aus A., färbt sich bei 190° braun u. verpufft bei 194—196°. Die Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus; Alkalien lösen zu Salzen. — *K-Salz*, $C_6H_2ON_3Cl_2K$, aus II u. KOH in alkoh. Lsg., farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus A., die sich bei 230—250° explosionsartig zers. — *Ba-Salz*, farblose, seidenglänzende Nadeln aus W. — *Mg-Salz*, verfilzte, faserige Krystalle aus verd. A. — *Cu-Salz*, grüne Nadeln aus A. — *Ag-Salz*, explodiert beim Erhitzen, färbt sich am Licht dunkel. — *Anilinsalz*, weiße, rhomb. Nadeln aus Methylalkohol, F. 168° (Zers.). — *4,5-Dichlorbenzolazimidolmethyläther*, $C_7H_5ON_3Cl_2$, aus dem K-Salz von II u. Methyljodid, farblose, glänzende Blättchen aus A., F. 129°. — *4,5-Dichlorbenzolazimidoläthyläther*, $C_8H_7ON_3Cl_2$, analog mit Äthyljodid, weiße, monokline Blättchen aus A., F. 90°. — *4,5-Dichlor-O-benzoylbenzolazimidol*, $C_{13}H_7O_2N_3Cl_2$, aus dem K-Salz von II u. Benzoylchlorid, seidenglänzende Nadeln aus Lg., F. 152°; A. spaltet beim Kochen in Benzoesäureäthylester u. II. — *4,5-Dichlor-O-acetylbenzolazimidol*, $C_8H_5O_2N_3Cl_2$, aus dem K-Salz von II u. Acetylchlorid, farblose Prismen aus Bzl., F. 150°. — *4,5-Dichlorbenzolazimidolessigester*, $C_{10}H_9O_3N_3Cl_2$ (III), aus dem K-Salz von II u. Monochloressigsäureäthylester, weiße, glänzende, rhomb. Prismen aus A., F. 109°; beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat entsteht das Hydrazinsalz von II. — *4,5-Dichlorbenzolazimidolkohlensäureäthylester*, $C_9H_7O_3N_3Cl_2$ (IV), aus dem K-Salz von II u. Chlorkohlensäureäthylester, orangefarbene, glänzende, rhomb. Blättchen aus A., F. 123°. — *2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin*, $C_6H_5O_2N_3Cl_2$, aus 2,4,5-Trichlornitrobenzol u. 1 Äquivalent wasserfreiem Hydrazin durch kurzes Erhitzen (2 Min.) über freier Flamme (bei N-Entw. sofort abkühlen), Extraktion mit W. (Entfernung des Hydrazinhydrochlorids u. des Hydrazinsalzes von II), danach mit CS_2 (Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial), Rückstand aus Bzl. umkrystallisieren, rote, rhomb. Blättchen, F. 172°. — *Hydrochlorid*, gelb, F. 195° (Zers.); durch h. W. erfolgt Hydrolyse. — *Benzaldehyd-(2,3-dichlor-6-nitrophenylhydrazon)*, $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$, mit Benzaldehyd, rote Nadeln aus Eg., F. 225°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 293—306. 1295.) Zander.

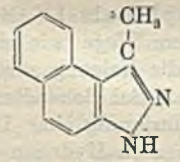
Ernst Müller, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.* IV. **Karl Weisbrod**, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zwischen *1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin* (1 Mol.) u. Hydrazinhydrat (2 Moll.) ergab bei Wasserbadtemp. ein Gemisch von Prodd., aus dem *4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin*, *2,4-Dinitronaphtholdiammonium*, *m-Nitronaphthylazimidol* (I) u. *2,4-Dinitronaphthalin* isoliert wurden. Primär ist die B. von 2,4-Dinitronaphthylhydrazin anzunehmen, welches unter dem Einflusse des noch vorhandenen Hydrazinhydrats zum Teil in I übergeht, zum anderen Teile infolge seiner Unbeständigkeit in Dinitronaphthalin, N u. H zerfällt. Das so gebildete Dinitronaphthalin wird dann teilweise zur Azoverb. red. Daneben verläuft gleichzeitig eine hydrolyt. Spaltung des Chlordinitronaphthalins zu 2,4-Dinitronaphthol, welches mit Hydrazin das Diammoniumsalz bildet. — Bei gewöhnlicher Temp. verlief die Rk. im wesentlichen ebenso wie in der Hitze. — Bei Anwendung von wasserfreiem Hydrazin wurde die Hydrolyse zu 2,4-Dinitronaphthol vermieden; das Reaktionsprod. bestand aus 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin u. Dinitronaphthalin neben Hydrazinhydrochlorid; hierbei fand keine B. von Azimidol statt.



Experimenteller Teil. 0,1 Mol. *1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin* in alkoh. Lsg.

wurde mit 0,2 Mol. Hydrazinhydrat versetzt u. bis zu Beendigung der Gasentw. (6 Stdn.) auf dem Wasserbad erhitzt; der entstandene Nd. wird heiß abfiltriert (Filtrat F_1). Der in W. unl. Teil des Nd. wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert u. erwies sich als *4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin*, $C_{20}H_{12}O_4N_4$, braunrote Nadeln, F. 315°. Der in W. l. Teil des Nd. erwies sich als Hydrazinsalz des *2,4-Dinitronaphthols*, hochrote Nadeln aus A., F. 203—205°. Aus dem wss. Filtrat des 2,4-Dinitronaphtholdiammoniums fiel beim Ansäuern mit HCl etwas *m-Nitronaphthylazimidol*, $C_{10}H_6O_3N_4$ (I), aus, gelbe Tafeln von ziemlich starker Doppelbrechung aus A., die bei 215° verpuffen. — Aus dem Filtrat F_1 krystallisierte beim Erkalten ein Gemisch von Hydrazinhydrochlorid u. *2,4-Dinitronaphthalin*; ersteres wurde durch Auswaschen mit W. abgetrennt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111.** 307—12. 1925. Heidelberg, Univ.) ZANDER.

K. Fries und **R. Schimmelschmidt**, *Zur Kenntnis der Acetonaphthole.* II. (I. vgl. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 709; C. **1921.** I. 947.) Die Feststellung (l. c.), daß bei Einw. von $CH_3 \cdot COCl$ auf β-Naphthol in Ggw. von $AlCl_3$ nur das 1-Acetylnaphthol entsteht, ist im Widerspruch zu der Angabe von WITT u. BRAUN, daß aus Nerolin auf gleichem Wege der Methyläther des Aceto-3-naphthols-2 entstehe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 3216; C. **1915.** I. 141). Es ergaben sich bei der Nachprüfung verschiedene Tatsachen gegen die Richtigkeit der von diesen Forschern angenommenen Konst., eine Klärung war aber nur von einer jeden Zweifel an der Konst. ausschließenden Synthese des *Aceto-3-naphthols-2* zu erwarten. Verss. einer solchen vom Ester, Amid oder Chlorid der Oxy-2-naphthoesäure-3 durch Umsetzung mit metallorgan. Verbb. gelangen nicht. Auf *Methoxy-2-naphthoesäureamid-3* wirkt CH_3MgJ W. entziehend, das entstehende *Methoxy-2-cyan-3-naphthalin* ist gegen jeden weiteren Angriff von metallorgan. Verbb. sehr widerstandsfähig. Dagegen führte Einw. von *CH_3ZnJ* auf *Methoxy-2-naphthoylchlorid-3* zum *Methoxy-2-aceto-3-naphthalin*, aus dem mittels $AlCl_3$ das gesuchte *Oxy-2-aceto-3-naphthalin* erhalten wurde. Dieses u. sein Methyläther zeigen ganz andere Eigenschaften als die von WITT u. BRAUN an ihren Verbb. beobachteten. So führt auch die Umsetzung mit Hydrazin zu einem Hydrazon, das sich im Gegensatze zu dem aus der 1-Acetoverb. nicht in ein Indazol überführen ließ. Es muß also bei der Einw. von $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ auf Nerolin auch von WITT u. BRAUN das Aceto-1-nerolin erhalten worden sein, die von ihnen als *Methyl-β,β-naphthindazol* beschriebene Verb. ist in Wahrheit *Methyl-3-benzo-4,5-indazol* (Formel nebenst.). Bemerkenswert ist, daß die Alkalisalze des Aceto-3-naphthols-2 im Gegensatze zu denen von Aceto-1-naphthol-2 u. Aceto-2-naphthol-1 nicht der Autoxydation unterliegen. — *Methoxy-2-naphthoesäure-3* lagert sich bei Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Oxy-2-naphthoesäure-3-methylester* um. — Die von WITT u. BRAUN für eine bei Erhitzen von *β-Naphthylacetat* mit $ZnCl_2$ in ganz geringen Mengen erhaltene Verb. angenommene Konst. des *Aceto-6-naphthols-2* wurde dadurch erwiesen, daß der Methyläther dieser Verb. u. daraus auch diese selbst synthet. hergestellt wurde aus *Methoxy-2-naphthoesäure-6* (aus Brom-6-nerolin über die daraus gewinnbare magnesiumorgan. Verb.) über ihr Chlorid u. mit der beschriebenen übereinstimmend gefunden wurde.

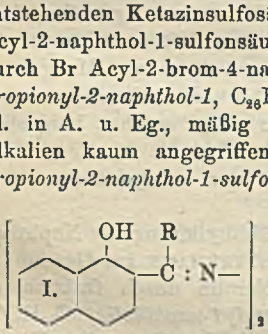


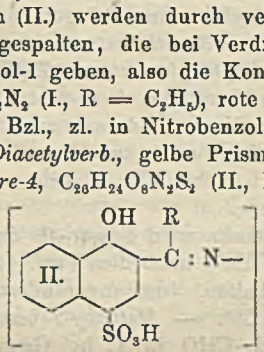
Methoxy-2-aceto-1-naphthalin wird besser als durch Methylierung des Naphthols aus Nerolin, $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ nach dem Verf. von GATTERMANN zur Gewinnung von Acetophenoläthern erhalten, von unverändertem Nerolin durch fraktionierte Vakuumdest. getrennt. F. 58°. — *Methoxy-2-[benzalacetyl]-1-naphthalin*, $C_{20}H_{16}O_2$, aus dem vorigen mit $C_6H_5 \cdot CHO$ in A. bei Ggw. von $C_2H_5 \cdot ONa$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 139°, durch konz. H_2SO_4 weinrot. — *Hydrazon aus Oxy-2-aceto-*

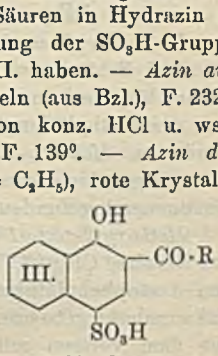
1-naphthalin, $C_{12}H_{10}ON_2$, bei Einw. von Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temp. auf die konz. alkoh. Lsg., schwach grünlichgelb schimmernde Blättchen (aus A.), F. 130°. — *Methyl-3-benzo-4,5-indazol*, $C_{12}H_{10}N_2$, bei Lösen des vorigen in konz. H_2SO_4, verfilzte Nadeln (aus Bzn.), F. 216°, beständig gegen h. konz. HCl u. konz. KOH. Auf dem von Witt u. Braun angegebenen Wege, direkt aus dem Acetonaphthol u. Hydrazinhydrat in Eg.-Lsg., konnte die Verb. nicht erhalten werden. — *Methoxy-2-naphthoesäure-3-methylester*. Der Ester hat den F. 49° in Übereinstimmung mit Werner u. Seybold (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3661; C. **1904**. II. 1452) u. im Gegensatze zu Lesser, Kranepuhl u. Gad (vgl. nachst. Ref.), Kp.$_{15}$ 191°. Die durch Verseifung daraus erhältliche Säure ist entsprechend den Angaben dieser u. im Gegensatze zu v. Auwers u. Frühling (Liebigs Ann. **422**. 197; C. **1921**. I. 768) farblos. — *Methoxy-2-naphthoylchlorid-3*, $C_{12}H_9O_2Cl$, aus dem K-Salz der Säure mit $SOCl_2$ in Bzl., schwach gelbe Täfelchen (aus Leichtbzn., Kp. 60°), Kp.$_{17}$ 200°, sll. in den gebräuchlichen Lösungsmm. außer Bzn. — *Methoxy-2-aceto-3-naphthalin* (vgl. oben), $C_{13}H_{12}O_2$, lange Prismen (aus Leichtbzn.), F. 48°, Kp.$_{20}$ 210 bis 212°, sll. in A., Eg., Bzl., Aceton, mäßig l. in Bzn. — *Methoxy-2-[benzalaceto]-3-naphthalin*, $C_{20}H_{16}O_2$, schwach gelbe Prismen (aus A.), F. 121°. — *Oxy-2-aceto-3-naphthalin*, $C_{12}H_{10}O_2$, aus dem Methyläther in Bzl. durch $AlCl_3$, gelbe rhomb. Blättchen (aus A. oder Bzn.), F. 112°, ll. in Bzl. u. Aceton, etwas weniger ll. in A., mäßig l. in Bzn. *Na-Salz*, stark gelb. *Acetylderiv.*, quadrat. Tafeln (aus A.), F. 101°. *Hydrazon*, $C_{12}H_{12}ON_2$, schwach gelbe Nadeln (aus A.), F. 144°.

Brom-6-methoxy-2-naphthalin. Es wird eine Vorschrift für Darst. größerer Mengen dieser Verb. u. des als Zwischenprod. dienenden *Dibrom-1,6-naphthols-2* gegeben. — *Methoxy-2-naphthoesäure-6*, $C_{12}H_{10}O_3$. Aus dem vorigen wird unter Zuhilfenahme von J u. C_2H_5Br die magnesiumorgan. Verb. hergestellt u. mit festem CO_2 umgesetzt. Nadelbüschel (aus Xylol, dann A.), Sintern von 190° an, F. 209°, E. 206°, wl. in Bzn., zwl. in Bzl., mäßig l. in A., ll. in Eg. — *Methoxy-2-naphthoylchlorid-6*, $C_{12}H_9O_2Cl$, Prismen, F. 101°. — *Methoxy-2-naphthoesäureamid-6*, Büschel stäbchenförmiger Krystalle, F. 216°. — *Methoxy-2-aceto-6-naphthalin*, $C_{13}H_{12}O_2$, Darst. analog der 3-Acetoverb., Nadeln (aus Bzn. oder CH_4O), F. 105°, ll. in Bzl. u. Eg., zl. in A., mäßig l. in Bzn., in konz. H_2SO_4 gelb l. — *Oxy-2-aceto-6-naphthalin*, aus dem vorigen mittels $AlCl_3$ in Xylol, Prismen (aus Bzl.), F. 172°. *Na-Salz* gelb, wss. Lsg. grün fluoreszierend.

Abkömmlinge des Aceto-2- u. des Propionyl-2-naphthols-1. (Mitbearbeitet von **H. Weber**.) Verss., diese Verbb. auf gleichem Wege wie das Aceto-1-naphthol-2 in Indazolverbb. überzuführen, zeigten hier die Neigung zur B. von Ketazinen (I.) größer als diejenige zur B. von Hydrazonen. Bei Behandlung dieser *Ketazine* mit konz. H_2SO_4 tritt überraschend leicht Sulfurierung ein. Die entstehenden Ketazinsulfosäuren (II.) werden durch verd. Säuren in Hydrazin u. Acyl-2-naphthol-1-sulfonsäuren gespalten, die bei Verdrängung der SO_3H-Gruppe durch Br Acyl-2-brom-4-naphthol-1 geben, also die Konst. III. haben. — *Azin aus Propionyl-2-naphthol-1*, $C_{26}H_{24}O_2N_2$ (I., R = C_2H_5), rote Nadeln (aus Bzl.), F. 232°, wl. in A. u. Eg., mäßig l. in Bzl., zl. in Nitrobenzol. Von konz. HCl u. wss. Alkalien kaum angegriffen. *Diacetylverb.*, gelbe Prismen, F. 139°. — *Azin der Propionyl-2-naphthol-1-sulfonsäure-4*, $C_{26}H_{24}O_8N_2S_2$ (II., R = C_2H_5), rote Krystalle





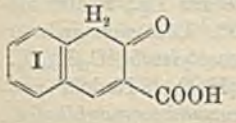


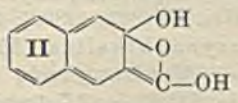
(bei Verreiben der durch W. gefällten Verb. mit Eg.), F. 234—240° (Zers.), stark

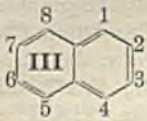
hygroskop., ll. in W. u. A., zwl. in Eg. — *Propionyl-2-naphthol-1-sulfonsäure-4*, $C_{13}H_{12}O_5S$ (III., R = C_2H_5), auch aus *Propionyl-2-naphthol-1* direkt mit konz. H_2SO_4, Nadeln (aus Bzl.), F. 127° (Zers.), sehr hygroskop., ll. in A. u. Eg. Bei Erhitzen mit konz. HCl auf 100° unverändert, bei Dest. der mit wenig W. verd. Lsg. in konz. H_2SO_4 geht *Propionyl-2-naphthol-1* über. Br in Eg. liefert je nach seiner Menge *-Brom-4-propionyl-2-naphthol-1* oder *Brom-4-[α-brompropionyl]-2-naphthol-1*, beide auch direkt aus Propionyl-2-naphthol-1 erhalten. — *Brom-4-propionyl-2-naphthol-1*, $C_{13}H_{11}O_2Br$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 97°, ll. in Bzl., mäßig l. in Eg., A. u. Bzn. — *Brom-4-[α-brompropionyl]-2-naphthol-1*, $C_{13}H_{10}O_2Br_2$, gelbe Säulen, F. 138°, Löslichkeit ähnlich der vorigen, in NaOH nicht unverändert l. — *Methyl-2-oxo-3-brom-5-benzo-6,7-cumaran*, $C_{13}H_9O_2Br$, aus dem vorigen bei Kochen der Lsg. in 10%ig. alkoh. NaOH-Lsg., verfilzte gelbliche Nadeln (aus A.), F. 106°, wl. in Bzn., mäßig l. in A. u. Eg., ll. in Bzl., Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — *Azin aus Aceto-2-naphthol*, $C_{24}H_{20}O_2N_2$ (I., R = CH_3), rote Nadeln (aus Bzl.), F. über 300° (Zers.). — *Azin der Aceto-2-naphthol-1-sulfonsäure-4*, $C_{24}H_{20}O_8N_2S_2$ (II., R = CH_3), rote Kryställchen (bei Verreiben der gelben W.-haltigen Verb. mit Eg.), von 120° an braun, F. 233—236° (Zers.). — *Aceto-2-naphthol-1-sulfonsäure-4*, $C_{12}H_{10}O_5S$ (III., R = CH_3), Nadeln, F. 127°, im Gemisch mit der Propionylverb. keine Erniedrigung. Gibt mit Br in Eg. *Brom-4-aceto-2-naphthol-1*.

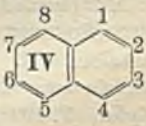
Abkömmlinge des Aceto-1-naphthol-2-äthyläthers. Dieser Äther, aus dem Naphthol mit C_2H_5Br bei Ggw. von C_2H_5ONa, bildet prismenförmige Krystalle (aus A.), F. 61°. — *[Benzalaceto]-1-naphthol-2-äthyläther*, F. 90°. — *[p-Anisal-2-aceto]-1-naphthol-2-äthyläther*, F. 102°. — *[Äthoxy-2-naphthol-1]-ameisensäure*, F. 162°. — *Äthoxy-2-naphthalincarbonsäure-1*, F. 147°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2835—45. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Spiegel.

Rudolf Lesser, Erich Kranepuhl und **Georg Gad**, *Die Konstitution des Naphthalins und seiner Derivate.* Vff. versuchen die Frage der Formulierung des *Naphthalins* zu klären durch eindeutige Best. der Lage der Doppelbindungen bei der *2,3-Oxynaphthoesäure.* Gegen die von Möhlau vorgeschlagene Formulierung I spricht das Auftreten von beständigen gelb gefärbten *Na-Salzen* des *Methylesters* der *2,3-Oxynaphthoesäure* u. besonders des *1-Brom-2,3-oxynaphthoesäuremethylesters.* Da die *Acetyl-*, *Benzoyl-*, *Carboxymethyloxynaphthoesäure* u. auch die *Methoxynaphthoesäure* farblos sind, muß die Farbigkeit der genannten Na-Salze mit einer chinoiden Konst., die die kerngebundene OH-Gruppe in Mitleidenschaft zieht, zusammenhängen. *2,3-Oxy-* u. *1-Brom-2,3-oxynaphthoesäureamid* geben eine farblose *O-Acetyl-* neben einer gelblich gefärbten *N-Acetylverb.* Das *K-Salz* des *2,3-Oxynaphthylphenylketons* ist orangerot. Es wird dann im Anschluß an Anschütz (Liebigs Ann. **442**. 27; C. **1925**. I. 1980) für die gelb gefärbten Derivv. die Formulierung II, für die Säure selbst Doppelbindung zwischen 2 u. 3 angenommen. Auf Grund dieser Formulierung werden verschiedene Tatsachen aus der Naphthalinchemie gedeutet, wie der durch hohen Druck u. hohe Temp. erzwungene Übergang der 2,1- in die 2,3-Oxynaphthoesäure, der mit einer Umlagerung der Doppelbindung einhergeht, ferner die Unmöglichkeit, das 2,3-Dioxynaphthalin zum entsprechenden Chinon zu oxydieren, das Verhalten des Naphthalins u. der 2,3-Oxynaphthoesäure bei der Hydrierung. Die Formulierung III wird in Anspruch genommen für die einkernig









substituierten Derivv. des Naphthalins, während für die zweikernig substituierten Naphthalinderivv. die Formel IV anzunehmen ist. Die s. Lage der Doppelbindungen

im *2,7-Dioxynaphthalin* wurde erwiesen dadurch, daß man das gleiche Endprod. erhält, wenn man 2,7-Dioxynaphthalin zuerst acetyliert u. dann benzoyliert oder umgekehrt oder wenn man zuerst den Benzoylrest einführt, dann den Diphenylcarbaminsäurerest oder umgekehrt. Die Lage der Doppelbindungen in den Naphthalinderivv. läßt sich durch eine einzige Formulierung nicht zum Ausdruck bringen.

Versuche. I. Derivv. der 2,3-Oxynaphthoesäure. *2,3-Oxynaphthoesäure.* Über den *Methylester* (F. 75—76°)*) gereinigt. Aus Eg., F. 222—223°, gelb gefärbt. — *2,3-Oxynaphthoesäurechlorid*, $C_{11}H_7O_2Cl$. Aus Bzn., F. 95—96° (H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **22.** 791 [1901] gibt 192° an). — *2,3-Oxynaphthoesäureamid*, $C_{11}H_9O_2N$. Gelbe Nadeln, F. 217—218° (Rosenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25.** 3635 [1892]: 185°, Meyer, l. c. 188°). — *2,3-Acetoxynaphthoesäure*, Nadeln aus A., F. 184—186° (Gradenwitz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27.** 2624 [1894] u. Anschütz, Liebigs Ann. **367.** 253 [1909]: 176—174°). — *2,3-Benzoyloxynaphthoesäure*, $C_{18}H_{12}O_4$. Nadeln aus A., F. 208—209°. — *O-Acet-2,3-oxynaphthoesäureamid*, $C_{13}H_{11}O_3N$. Aus Acetoxynaphthoesäure. Farblose Nadeln aus Aceton, F. 185° (Gelbfärbung ab 160°). — *N-Acet-2,3-oxynaphthoesäure*, $C_{13}H_{11}O_3N$. Aus der Mutterlauge der O-Verb. oder durch Umlagerung derselben. Gelbliche Tafeln aus Eg., F. 203—205°. — *O,N-Diacetyl-2,3-oxynaphthoesäureamid*, $C_{15}H_{13}O_4N$. Aus dem O- oder N-acetylierten Amid oder aus 2,3-Oxynaphthoesäureamid. Nadeln aus A., F. 159—160°. — *1-Brom-2,3-acetoxynaphthoesäure*, $C_{13}H_9O_4Br$. Tafeln aus Eg., F. 183°. — *1-Brom-2,3-O-acetoxynaphthoesäureamid*, $C_{13}H_{10}O_3Br$. Wird beim Schmelzen gelb, lagert sich um in *1-Brom-2,3-N-acetoxynaphthoesäureamid*, $C_{13}H_{10}O_3NBr$. Aus Eg., CH_3OH oder A., F. 204—206°. — *1-Brom-2,3-oxynaphthoesäureamid*, $C_{11}H_8O_2NBr$. Aus der O-Acetylverb. Gelbe Tafeln, F. 258—259°. — *2,3-O-Acetoxynaphthoesäurenitril*, $C_{13}H_9O_2N$. Aus O-Acetoxynaphthoesäureamid mittels Thionylchlorid. Tafeln aus CH_3OH, F. 118°. — *2,3-Oxynaphthoesäurenitril*, $C_{11}H_7ON$. Durch Verseifung der Acetylverb. über das *K-Salz*. Aus Eg., CH_3OH oder A. Stäbchen, F. 188—189°. — *2,3-Methoxynaphthoesäuremethylester*, $C_{13}H_{12}O_3$. Täfelchen, F. 63—65° (Werner u. Seybold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37.** 3661 [1904]: 49°), Kp.$_{11}$ 197—198°. — *2,3-Methoxynaphthoesäure*, $C_{12}H_{10}O_3$. Aus dem Methylester. Aus Bzl., F. 134—135°. — *2,3-Methoxynaphthoesäureamid*, $C_{12}H_{11}O_2N$. Tafeln aus Aceton, F. 172—173°. — *2,3-Methoxynaphthoesäurenitril*, $C_{12}H_9ON$. Tafeln aus CH_3OH, F. 132—133°. — *1-Brom-2,3-oxynaphthoesäuremethylester*, $C_{12}H_9O_3Br$. Durch Bromieren des Oxynaphthoesäureesters. Aus Eg. gelbliche Nadeln, F. 115°.

Salze der Ester u. andere Derivv. *Salze des 2,3-Oxynaphthoesäuremethylesters*: *K-Salz*, $C_{12}H_9O_3K$. Gelb gefärbt, krystallin. — *Na-Salz*, $C_{12}H_9O_3Na$. Gelb gefärbt. — *Rb-Salz*, $C_{12}H_9O_3Rb$. Gelb gefärbt. — *Cd-Salz*, $(C_{12}H_9O_3)_2Cd$. Gelb, krystallin. — *Salze des 1-Brom-2,3-oxynaphthoesäuremethylesters.* Alle intensiv gefärbt. — *K-Salz*, $C_{12}H_8O_3BrK$. — *Na-Salz*, $C_{12}H_8O_3BrNa$. — *Rb-Salz*, $C_{12}H_8O_3BrRb$. — *Cd-Salz*, $(C_{12}H_8O_3Br)_2Cd$. — *K-Salz des 1-Brom-2,3-oxynaphthoesäureamids*, $C_{11}H_7O_2NBrK$, gelb. — *K-Salz des 2,3-Oxynaphthoesäurenitrils*, $C_{11}H_6ONK$, gelb. In wss. Lsg. beständig. — *Ag-Salz des 2,3-Oxynaphthoesäurenitrils*, $C_{11}H_6ONAg$, grüngelb. — *[2,3-Oxynaphthyl]-phenylketon*, $C_{17}H_{12}O_2$. Orangegelbe Krystalle aus Ä. u. A., F. 161—162°. — *K-Salz*, $C_{17}H_{11}O_2K$. Sll. in A. u. CH_3OH, dissoziert in W. — *N-Methylanilid der 2,3-Oxynaphthoesäure*, $C_{18}H_{15}O_2N$, Krystalle aus Eg., F. 192 bis 193° (Rosenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25.** 3635 [1892]: 150°). Löst sich gelb in Alkalien. II. Derivv. des 2,7-Dioxynaphthalins. *Monoacetylverb.*, $C_{12}H_{10}O_3$. Nadeln aus CH_3OH, F. 171—172°. — *Monobenzoylverb.*, $C_{17}H_{12}O_3$. Nadeln aus Xylol, F. 199°, ll. in CH_3OH, unl. in KOH. — *2,7-Acetylbenzoyldioxynaphthalin*,

*) sämtliche F. korr.

$C_{19}H_{14}O_4$. Nadeln aus CCl_4 u. A., F. 136—137°. — *2,7-Benzoyldiphenylcarbaminyldioxynaphthalin*, $C_{30}H_{21}O_4N$. Prismen aus Xylol, F. 179°. — *Monodiphenylcarbaminyl-2,7-dioxynaphthalin*, $C_{23}H_{17}O_3N$. Stäbchen aus Xylol u. p-Dichlorbenzol, F. 261°, wl. in A., Eg., Chlf. — *Bisdiphenylcarbaminyl-2,7-dioxynaphthalin* (?). Nebenprod. der vorigen Verb., F. 176°. — *Monobenzyl-2,7-dioxynaphthalin*, $C_{17}H_{14}O_2$. Nadeln aus CH_3OH, F. 151—152°. — *Dibenzylverb.* (?). Nebenprod. der vorigen Verb., F. 141°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2109—24. 1925. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) Schu.

K. Fries, *Bemerkungen zu der Mitteilung von R. Lesser, E. Kranepuhl und G. Gad über die Konstitution des Naphthalins und seiner Derivate.* Gegen die Auffassung Lessers, Kranepuhls u. Gads (vgl. vorst. Ref.), daß die Doppelbindung in der *2,3-Oxynaphthoesäure* zwischen den OH u. COOH tragenden C-Atomen liege, spricht die Tatsache, daß sich aus der *2,3-Oxynaphthoesäure* das gleiche *2,3-Aminonaphthol* gewinnen läßt, wie aus dem 2,3-Dioxynaphthalin, in dem Lesser, Kranepuhl u. Gad eine Doppelbindung zwischen 1 u. 2, 3 u. 4 annehmen. β,β-Isomere des Naphthalins sind bis jetzt aber nicht bekannt. — Ferner wird bei Substitution die COOH nicht verdrängt, wie bei den 2,1- u. 1,2-Oxynaphthoesäuren, in denen die Doppelbindung zwischen OH u. COOH liegt, die Substituenten treten vielmehr wie im β-Naphthol, dessen echter Abkömmling die 2,3-Oxynaphthoesäure ist, stets in 1-Stellung ein. Die gelb gefärbte 1,2-Dioxy-3-naphthalincarbonsäure, bei der die Doppelbindung auch zwischen 2 u. 3 liegen müßte, läßt sich leicht zur Naphthochinoncarbonsäure oxydieren, was für die Lage der Doppelbindung zwischen 1 u. 2 spricht. Endlich ist es weder gelungen, das 2,3-Naphthalindihydrid noch eines seiner Abkömmlinge darzustellen, Verbb., die eine 2,3-chinoide Konst. haben müßten, wie sie Lesser, Kranepuhl u. Gad den farbigen Derivv. der 2,3-Oxynaphthoesäure zuschreiben.

Versuche. (Mit **F. Hass.**) *2-Oxy-3-naphthoylchlorid*, $C_{11}H_7O_2Cl$. Aus dem K-Salz der 2,3-Oxynaphthoesäure u. Thionylchlorid. Citronengelbe Krystalle aus Hexan, F. 99°, sll. in Bzl., Ä. u. Aceton. — *1-Chlor-2-oxy-3-naphthoylchlorid*, $C_{11}H_6O_2Cl_2$. Aus der Oxynaphthoesäure u. Thionylchlorid im Überschuß. Aus Bzn. (80—90°), goldgelbe Prismen, F. 128°, ll. in Chlf. u. Aceton, ziemlich ll. in Bzl., mäßig l. in Bzn. — *1-Chlor-2-oxy-3-naphthoesäuremethylester*, $C_{12}H_9O_3Cl$, gelbe Nadeln, F. 116°. — *1-Chlor-2-oxy-3-naphthoesäureamid*, $C_{11}H_8O_2NCl$. Krystalle, F. 225°. — *Äthylkohlensäureester der 2,3-Oxynaphthoesäure*, $C_{14}H_{12}O_5$. Rhomboeder, F. 141°. Sll. in A., wl. in Bzl. u. Bzn. — *Chlorid*, $C_{14}H_{11}O_4Cl$. Nadeln aus Bzn., F. 65°. — *Methylester*, $C_{15}H_{14}O_5$. Blättchen, F. 60°. — *Amid*, $C_{14}H_{13}O_4N$. Gelbliche Nadeln aus A. Beim Erhitzen über 100° Abspaltung von A., B. des *2,4-Dioxo-2,4-dihydro-3,4-[lin.-1,3-naphthooxazin]*, $C_{12}H_7O_3N$. Rhomboeder aus Nitrobenzol, F. 300°. Wird von Säuren u. verd. Laugen nicht angegriffen. — *2-Oxy-3-naphthoesäureazid.* Gelbe Blättchen aus Bzn., F. 133°, danach Explosion. — *[2-Oxy-3-naphthyl]-i-cyansäureester*, $C_{11}H_7O_2N$. Gelbe Nädelchen, F. 205°. Wl. in Bzn. u. Chlf. Durch Kochen mit KOH übergeführt in *2-Amino-3-naphthol.* — *[2-Oxy-3-naphthyl]-carbaminsäuremethylester*, $C_{12}H_{11}O_3N$. Aus dem Azid u. CH_3OH. Schwachgelbe Nadeln, F. 201°. Swl. in Bzn. u. Ä., wl. in Bzl. Wird mittels konz. HCl bei 120° in *2-Amino-3-naphthol*, F. 235°, übergeführt. — *1,6-Dibrom-2-oxy-3-naphthoesäure*, $C_{11}H_6O_3Br_2$. Aus dem Monobromderiv.; gelbe Nadeln, F. 246°. Bildet wl. *Na-Salz.* Geht bei weiterer Bromierung in Ggw. von Na-Acetat in „*Ketobromid*", andernfalls in *1,6,8-Tribrom-3-naphthoesäure* über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2845—51. 1925. Braunschweig, Techn. Hochschule.) Schuster.

Alex. Mc Kenzie und **Harold James Tattersall**, *Die Umwandlung von r-Phenyl-α-naphthylglykolsäure in Ketone.* (Vgl. Mc Kenzie u. Roger, Journ. Chem. Soc. London **125**. 844; C. **1924**. II. 37.) *Phenylnaphthylglykolsäure* läßt sich mit PCl_5 zu *Phenyl-α-naphthylchloracetylchlorid* umsetzen, welches mit einem Überschuß

an Phenyl-MgBr *α-Naphthyldesoxybenzoin* liefert. (Vgl. MC KENZIE u. BOYLE, Journ. Chem. Soc. London **119**. 1131; C. **1921**. III. 1233 u. MC KENZIE u. DENNLER, Journ. Chem. Soc. London **125**. 2105; C. **1925**. I. 72.)

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>C<\begin{matrix}Cl\\COCl\end{matrix} + 2MgC_6H_5Br = \begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>C:CO + C_6H_5\cdot C_6H_5 + 2MgClBr,$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>C:CO + MgC_6H_5Br = \begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}OMgBr\\C_6H_5\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}OMgBr\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix} + Mg<\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot C_6H_5.$$

Die Rk. läßt sich auch mit Grignardlsgg. aus Jodmethyl, *α*-Bromnaphthalin u. p-Bromtoluol ausführen, wobei Ketone entstehen, die keine Enolbildung zeigen. Phenyl-*α*-naphthylglykolsäure läßt sich mit HJ u. P zu Phenyl-*α*-naphthylessigsäure reduzieren, doch reagiert diese nach FRIEDEL-CRAFTS nicht nach $C_{10}H_7\cdot CH\cdot C_6H_5\cdot COCl \longrightarrow C_{10}H_7\cdot CH\cdot C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$ zu *α*-Naphthyldesoxybenzoin, vielmehr entsteht ein nicht zu identifizierendes Prod., das die Analysenzahlen eines Phenyl-*α*-naphthylketens, aber nicht seine zu erwartenden Eigenschaften zeigt.

Versuche. Benzoylameisensäureäthylester, Kp.$_0$ 125°, liefert in äth. Lsg. mit einer Grignardlsg. von *α*-Bromnaphthalin *r-Phenyl-α-naphthylglykolsäure*, $C_{18}H_{14}O_3$, aus verd. HCl mit $2H_2O$, F. 112—118°, aus Bzl. wasserfrei, F. 146—147°. *Ag-Salz.* Die Säure gibt mit PCl_5 *Phenyl-α-naphthylchloracetylchlorid*, $C_{18}H_{12}OCl_2$, aus Bzl. + PAe., F. 155—156°, wl. in Ä. Das Chlorid reagiert mit Phenyl-MgBr zu *α-Naphthyldesoxybenzoin*, aus verd. A., F. 109—110°. Mit Methyl-MgJ entsteht daraus *α,β-Diphenyl-α-(α-naphthyl)-propan-β-diol*, $C_{25}H_{22}O$, aus A., F. 124—125°, ll. in Ä., Aceton, Chlf. u. Bzl., wl. in A. u. PAe. Mit konz. H_2SO_4 gibt die Verb. in 5 Min. keine Färbung. Phenyl-*α*-naphthylglykolsäure liefert mit HJ u. P reduziert *Phenyl-α-naphthylessigsäure*, aus verd. A., F. 140—141°, ll. in Ä., A., Bzl. u. PAe. Mit konz. H_2SO_4 gibt die Verb. eine kirschrote Färbung. Aus der Säure entsteht mit Thionylchlorid das *Phenyl-α-naphthylacetylchlorid*, $C_{18}H_{13}OCl$, aus Bzl. + PAe., F. 74,5—75,5°, ll. in Bzl., wl. in PAe. Das Chlorid reagiert mit Bzl. u. frischem $AlCl_3$ zu einer *Verb.* $C_{18}H_{12}O$, aus Ä. + PAe. u. Methylalkohol, F. 115,5—116,5°, ll. in Aceton u. Chlf., wl. in Methylalkohol u. A., unl. in PAe. Mit konz. H_2SO_4 gibt die Verb. eine dunkelgelbe Lsg. Als Nebenprod. der obigen Rk. entsteht eine Verb. vom F. 240—241°. Phenyl-*α*-naphthylchloracetylchlorid reagiert mit Methyl-MgJ zu *Phenyl-α-naphthylaceton*, $C_{19}H_{16}O$, aus verd. A., F. 84,5—85°, unl. in W., ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton u. Essigester. Mit konz. H_2SO_4 eine carmoisinrote Lsg., keine Farbrk. mit alkoh. $FeCl_3$. Analog entsteht mit *α*-Naphthyl-MgBr *Phenyl-α-naphthylacetonaphthon*, $C_{28}H_{20}O$, aus PAe., F. 125—126°, mit konz. H_2SO_4 gelbrote Lsg., ebenso mit p-Tolyl-MgBr *Phenyl-α-naphthylmethyl-p-tolylketon*, $C_{25}H_{20}O$, aus Bzl. + PAe., F. 141—142°, ll. in Bzl. u. A., wl. in PAe., mit konz. H_2SO_4 gelbe Lsg. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2522—30. 1925. Dundee, Univ., u. St. Andrews-Univ.) TAUBE.

H. Finger und **R. Gaul**, *Über die Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Organomagnesiumverbindungen.* Die Einw. von *Cyankohlensäureester* auf Grignardverbb. verläuft bei Anwendung von 3 Mol Alkylmagnesiumhaloid auf 1 Mol Ester so, daß die beiden angriffsfähigen Gruppen des Esters reagieren unter B. der Ketonalkohole, $R\cdot CO\cdot C(OH):R_1$. Mit Methyl-MgJ entsteht *2-Methylbutanol-2-on-3* nur in geringer Ausbeute, mit Äthyl-MgBr *3-Äthylhexanol-3-on-4* zu 58%. Mit Phenyl-MgBr entsteht neben viel *Triphenylcarbinol* das *Phenylbenzoin*, das nach Red. mit Zn-Staub als Triphenylvinylalkohol nachgewiesen wurde. Mit Naphthyl-MgBr erhält man beim Ansäuern der Additionsverb. das *Ketimidbromhydrat des Naphthyl-*

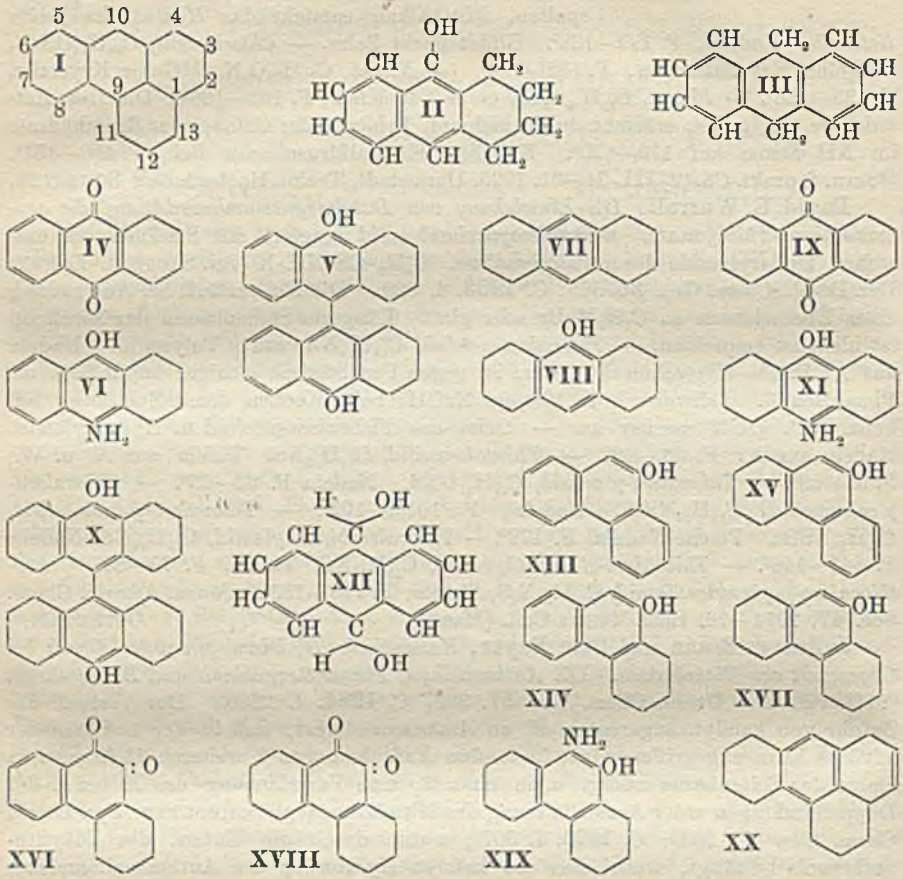
$C_{10}H_7 \cdot C{=}NH \cdot HBr$
$\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad$
$\quad\quad\quad\quad C(OH){=}(C_{10}H_7)_2$

naphthoins, $C_{32}H_{24}ONBr$ (I.). Gelbe Stäbchen aus Eg. + Nitrobenzol durch Ausfällen mit Ä., F. 205—210° (Zers.). Die Imidogruppe läßt sich daraus nicht abspalten. Mit Alkali entsteht das *Hydrat des freien Ketimids*, Nadeln, F. 135—138°. Bildet leicht Salze. — *Chlorhydrat*, $C_{32}H_{24}ONCl$, hellgelbe Krystalldrusen, F. 185—190°. — *Nitrat*, $C_{32}H_{24}O_4N_2$. Gelbe Krystalle, F. 135—136°. — *Pikrat*, $C_{38}H_{26}O_8N_4$, gelbe Nädelchen, F. 165—166°. Die freie *Ketimidbase*, $C_{32}H_{23}ON$, entsteht durch mehrstd. Erhitzen des Chlor- oder Bromhydrats im NH_3-Strom auf 110—120°. Kugelige Krystalldrusen aus Bzl., F. 150—151°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 54—61. 1925. Darmstadt, Techn. Hochschule.) SCHUSTER.

David E. Worrall, *Die Einwirkung von Butylmagnesiumbromid auf die aromatischen i-Thiocyanate. n-Butylmagnesiumbromid* reagiert mit Senfölen, es entstehen Thioarylamide der *n-Valeriansäure*. $C_4H_9 \cdot CS \cdot NH \cdot R$ (vgl. SACHS u. LOEVY, Ber. Dtsch.-Chem. Ges. **36**. 585; C. **1903**. I. 829). Die Rk. verläuft bei Anwendung eines Überschusses an C_4H_9MgBr sehr glatt. Längeres Stehenlassen der Mischung ist nicht zu empfehlen. — *Thiovalero-p-toluid* $C_{12}H_{11}NS$; aus p-Tolysenföl. Nadeln aus A; F. 69—70°; schmeckt bitter; ist gegen Feuchtigkeit weniger empfindlich als Phenylsenföl. Teilweise l. in 10%-ig. NaOH; beim Kochen damit Spaltung. Sd. konz. HCl. greift rascher an. — *Oxim aus Thiovalero-p-toluid* u. Hydroxylamin. Nadeln aus A. F. 83—84°. — *Thiovaleranilid*, $C_{11}H_{15}NS$. Tafeln aus A. u. W., F. 38—39°. — *Thiovalero-p-anisid*, $C_{12}H_{17}ONS$. Nadeln F. 62—63°. — *Thiovalero-p-chloranilid*, $C_{11}H_{14}NSCl$. Nadeln, F. 101,5—102°. — *Thiovalero-p-bromanilid*, $C_{11}H_{14}NSBr$. Flache Nadeln, F. 112°. — *Thiovalerobiphenylamid*, $C_{17}H_{19}NS$. Nadeln F. 147—148°. — *Thiovalero-β-naphthylamid*, $C_{15}H_{17}NS$, Tafeln, F. 79—80. — *Bisthiovalero-p-phenylendiamid*, $C_{16}H_{24}N_2S$, Tafeln, F. 198—199°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2974—76. 1925. TUFTS Coll. [Mass.].) OSTERTAG.

Julius v. Braun und **Otto Bayer**, *Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen.* IX. *Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Benzanthron.* (VIII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 392; C. **1924**. I. 2260.) Der Verlauf der Zufuhr von katalyt. angeregtem H zu *Anthracen* derart, daß in der 1. Phase der mittlere Kern angegriffen wird, in 2. eine Aufnahme von 2 weiteren H-Atomen in einem der Seitenkerne erfolgt u. in einer 3. eine Verschiebung des H bezw. der Doppelbindungen unter Aromatisierung des Mittelkerns (vgl. SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 2003; C. **1925**. I. 507), wurde durch die Unters. des Dihydroanthranols bestätigt, wobei aber die katalyt. Hydrierung des Anthracenkomplexes nicht ausschließlich den Weg über den Mesokern einschlägt, sondern parallel dazu überwiegend auch ein primärer Angriff auf einen Seitenkern erfolgt. — Der Hauptweg der Anthranolhydrierung läuft über das Tetrahydro- zum Octahydroanthranol u. von da zum Octahydroanthracen, das auch auf einem kleinen Seitenweg über das Anthracen, das Di- u. Tetrahydroanthracen erreicht werden kann; die Mittelglieder können übersprungen u. das Anthranol kann direkt in das Octahydrophenol u. den Octahydrokohlenwasserstoff ohne Isolierung der Zwischenglieder übergeführt werden. — An Stelle von Anthranol kann das Anthrachinon direkt zur Darst. der zwei Phenole, des Tetra- u. Octahydroderiv. von Anthranol, Verwendung finden, da bei der Druckhydrierung mit Ni die Anthrahydrochinonbildung ausbleibt. — Was für das Anthrachinon gilt, gilt auch für das Phenanthrenchinon; doch bestehen in den 2 Reihen Unterschiede. Bei gemäßigter Red. kann das Phenanthrohydrochinon gefaßt werden, bei dem Tetrahydrophenanthrol sind 2 Isomere zu erwarten, von denen aber nur eins bevorzugt gebildet wird u. drittens ließen sich die einzelnen Red.-Phasen nicht so quantitativ verfolgen. — Bei der katalyt. Hydrierung des Benzanthrons wurde eine ganze Reihe von Red.-Prodd. erhalten, für die Vff. eine Bezeichnungsart angibt, indem er für den Komplex der drei linear angeordneten

Ringe eine Anlehnung an die Bezeichnung entsprechender Anthracenderivv. sucht u. den 4. Ring als 1,9-Trimethylen- in den Namen hineinflechtet im Sinne der Bezifferung der C-Atome nach Schema I.

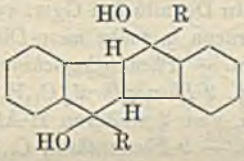


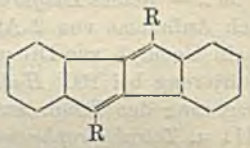
Versuche. *Anthranol*, $C_{14}H_{10}O$, aus Anthrachinon bei katalyt. Hydrierung in Ggw. von Ni unter Druck bei 160—170°. Im folgenden wird der Einfachheit halber stets der Ausdruck Anthranol benutzt, obwohl die Verb. immer als Gemisch mit dem Ketoisomeren, dem Anthron, vorliegt. — *Tetrahydroanthranol* (II), aus Anthrachinon mit der 8 At. entsprechenden Menge H in Dekalin bei ca. 170°. Außerdem entsteht *Dihydroanthracen*, $C_{14}H_{12}$ (III), F. 108°, *Tetrahydroanthracen* u. *Octahydroanthranol*. — Ein analoger Hydrierungsprozeß findet statt, wenn man vom Anthranol ausgeht. — *Tetrahydroanthranol*, $C_{14}H_{14}O$ (II), schwach gelbe Krystalle, aus Lg., F. 108°; ll. in A., wl. in Dekalin, swl. in PAe.; ll. in Alkali mit gelbgrüner Fluorescenz. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{16}O_2$, in k. A. wl., violett fluorescierende Nadeln, F. 109°. — *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{18}O_2$, wl. in A., F. 142°. — *Methyläther*, $C_{15}H_{16}O$, rötlichgelbes Öl, Kp.$_{14}$ 197° (geringe Zers.). — II gibt in Eg. mit Br *Verb.* $C_{14}H_{13}OBr$, farblose Blättchen, aus 70%ig. Essigsäure, F. 123°; etwas weniger l. in Alkali als II. — II gibt mit Chromsäure in Eg. Anthrachinon u. *Tetrahydroanthrachinon* IV. — II gibt in A. mit 1 Mol. Amylnitrit oder $NaNO_2$ in 10%ig. Lsg. *Ditetrahydrodianthranol*, $C_{28}H_{20}O_2$ (V); swl. in A., l. in Alkali; F. 167°. Daneben entsteht IV u. das Nitrosoprod. von II, *Verb.* $C_{14}H_{13}O_2N$; swl. in A., ll. in Alkali mit gelbroter Farbe, F. 210°.

— Nitrosiert man in höheren Konzz., so entstehen neben in A. ll., schwer charakterisierbaren Stoffen die Nitrosoverb. (etwas mehr) u. IV, während V ganz fehlt. — Mit Diazoverbb. kuppelt II nicht weniger leicht als α-Naphthol. Reduziert man die mit diazotiertem Anilin entstehenden amorphen, roten Flocken mit Na-Hydrosulfit, so erhält man *Aminotetrahydroanthranol* (VI). — Anthrachinon u. ebenso Tetrahydroanthranol gibt bei weiterer Aufnahme von H bei etwas gesteigerter Temp., nach Aufnahme von im Ganzen 12 At. H *Octahydroanthracen* VII u. *Octahydroanthranol*, $C_{14}H_{18}O$ (VIII); farblose Nadeln, F. 125°; VIII ist leichter in A., VII leichter in Dekalin l.; VIII ist wl. in Alkali (0,1 g in 100 ccm $^2/_1$-n. NaOH-Lsg.). — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{20}O_2$, F. 52°. — *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{22}O_2$, swl. in A., F. 128°. — *p-Bromderiv.*, $C_{14}H_{17}OBr$, ll. in A., wl. in Alkali, F. 123°. — VIII gibt mit Chromsäure u. Eg. das *Octahydroanthrachinon*, $C_{14}H_{16}O_2$ (IX), gelbe Nadeln, aus A., F. 182°. — IX gibt in h. A. mit Na-Hydrosulfit *Octahydroanthrahydrochinon*, $C_{14}H_{18}O_2$, schneeweiß, aus A., F. 234—236°; wl. in k. A., wss. Alkali, wl. in Ä., Bzl. Trocken haltbar, feucht: Oxydation zu IX. — IX gibt mit $NaNO_2$ + A. + H_2SO_4 ein *Nitrosophenol*, F. 190°, u. das *Dioctahydroanthranol*, $C_{28}H_{34}O_2$ (X), F. 100 bis 115°; etwas l. in w. Alkali. — Die Kupplungsprodd. mit Diazoverbb. sind besser krystallisiert, als in der Tetrahydroanthranolreihe; das mit Diazobenzol ist ein rotes Krystallpulver, aus Bzl., F. 163°, u. gibt in A. mit Na-Hydrosulfit das *Aminophenol* $C_{14}H_{10}ON$ (XI); aus A., F. 220—222°; unl. in Alkalien, kaum l. in Säuren. Gibt mit Chromsäure in H_2SO_4 IX. — *Octahydroanthracen* (VII) entsteht auch aus VIII u. gibt bei der Dest. einen Vorlauf von *Dekahydroanthracen*, Blättchen, aus A., F. 39°. — Reines *Dihydroanthranol* (XII) gibt in Dekalin bei Ggw. von Ni bei 200° nach Aufnahme von 2 At. H II, wenig Anthracen u. mehr *meso-Dihydroanthracen* u. ein Gemisch von Di- u. Tetrahydroanthracen. — *Phenanthrenchinon* gibt bei der Hydrierung bei 160° *Hydrophenanthrenchinon* u. *9-Phenanthrol*, $C_{14}H_{10}O$ (XIII); bei Steigerung der Temp. auf 240° u. Absorption von 2 weiteren H-Atomen entsteht XIII u. *Tetrahydrophenanthrol* (XIV oder XV). — *9-Phenanthrol*, $C_{14}H_{10}O$, aus Lg., F. 149—150°. — *Tetrahydrophenanthrol*, $C_{14}H_{14}O$, entsteht im wesentlichen, wenn man bei 160° 2 At. u. dann bei 240—250° 6 At. H dem Phenanthrenchinon zuführt; farblose Nadeln, aus PAe., F. 114—115°; ll. in A., Ä.; wl. in Lg.; sll. in Alkali. — Gibt mit Chromsäure u. Eg. wahrscheinlich *Tetrahydrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_{12}O_2$ (XVI), l. in A., Ä.; zers. 90—100°. — Bei einer Gesamtzufuhr von etwas über 12 At. H entsteht *Octahydrophenanthren* u. *Octahydrophenanthrol*, $C_{14}H_{18}O$ (XVII), aus PAe., F. 133°; ll. in A., Ä., wl. in k. Dekalin u. wss. Alkali. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{20}O_2$, ll. in A., F. 95°. — *Monobromid*, $C_{14}H_{17}OBr$, wl. in k. Eg., A., F. 110°. — Gibt bei der Chromsäureoxydation *Octahydrophenanthrenchinon* (XVIII), F. 150° (Zers.); ll. in A., fast unl. in Lg. — XVII kuppelt mit Diazobenzol unter B. einer ziegelroten Oxyazoverb., F. 140°, aus h. A., die mit Na-Hydrosulfit *Aminooxyoctahydrophenanthren*, $C_{14}H_{19}ON$ (XIX), gibt; unl. in W., ll. in A., daraus Nadeln, F. 184°; unl. in Alkalien u. Säuren. Gibt mit Chromsäure-Eg. das Chinon. — *Benzanthron* nimmt in Dekalin die ersten 4 At. H äußerst rapide bei 160°, die folgenden vier etwas langsamer um 200°, die weiteren 2 um 250° auf. — *1,9-Trimethylenanthranol*, $C_{17}H_{14}O$ (vgl. I), schwach gelbe Nadeln, aus Toluol, F. 148°; ll. in A., Aceton, verd. NaOH; wl. in Ä. Die schwach gelb fluoreszierende Lsg. läßt beim Ansäuern die Anfangssubstanz unverändert ausfallen. — *Benzoylverb.*, wl. in k. A., F. 135°. — *1,9-Trimethylen-5,6,7,8-tetrahydroanthranol*, $C_{17}H_{18}O$, B. nach Absorption von 8—9 At. H neben dem zugehörigen KW-stoff; farblose Nadeln, aus A., F. 137°; swl. in PAe., in wss. Alkali nur spurenweise. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{20}O_2$, wl. in A., F. 123°. — Greift die Haut empfindlich an. — *1,9-Trimethylen-5,6,7,8-tetrahydroanthracen*, $C_{17}H_{18}$, Kp.$_{18}$ 228—230°. — *Pikrat*, ziegelrot, aus A., F. 125°. — Entsteht im wesentlichen bei der Hydrierung bei 250°. — *1,9-Trimethylenhexahydroanthracen*, $C_{17}H_{20}$ (XX), aus

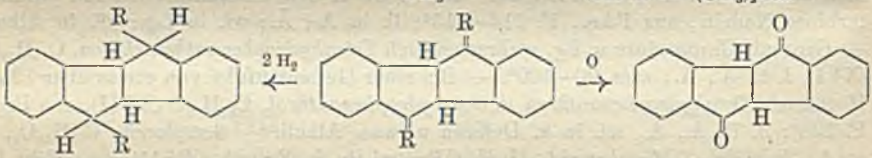
dem Trimethylentetrahydroanthracen mit Na-A.; Kp.$_{13}$ 212—214°; entfärbt $KMnO_4$, nimmt 2 Atome Br auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2667—85. 1925. Frankfurt a/M., Univ.) Busch.

K. Brand und **T. Sasaki**, *Über farblose und farbige isomere Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindenreihe.* 12. Mitt. *über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.* (11. Mitt. vgl. Brand, Ludwig u. Berlin, Journ. f. prakt. Ch. [2] **110**. 26; C. **1925**. II. 1037.) *Diphensuccindandion-9,12* (V) reagiert mit n- u. i-Propyl-MgBr unter B. der entsprechenden Diole, *9,12-Di-n-propyl-* bezw. *9,12-Di-i-propyldiphensuccindandiol-9,12* (Ia bezw. Ib). Ia gibt beim Kochen mit Ameisensäure oder HCl + A. 2 Moll. W. ab, wobei nebeneinander das rote *9,12-Di-n-propyldiphensuccindadien-9,11* (II) u. das farblose *9,12-Di-n-propylidendiphensuccindan* (III) entstehen. Beide nehmen bei der katalyt. Red. 2 Moll. H_2 auf u. ergeben hierbei das (gleiche) *9,12-Di-n-propyldiphensuccindan* (IV). III ergibt bei der Behandlung mit Chromsäure *Diphensuccindandion-9,12* (V) neben Propionaldehyd. — Analog liefert Ib bei der Wasserabspaltung den roten KW-stoff VII neben dem farblosen KW-stoff VIII; auch diese beiden nehmen bei der katalyt. Red. 2 Moll. H_2 auf, wobei aus VII das *9,12-Di-i-propyldiphensuccindan* (IX) krystallisiert erhalten werden konnte. VIII ergab bei der Oxydation V neben Aceton. — Die Überführung der farblosen KW-stoffe in die farbigen u. umgekehrt der farbigen in die farblosen gelang nicht. Für die Farbe ist lediglich die Lage der Doppelbindungen im Mol. maßgebend, u. zwar sind nur die Derivv. farbig, welche ein System von 2 kondensierten Fulvenringen enthalten.





Ia R = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$— Ib R = $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$>CH— II R = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—
VII R = $(CH_3)_2CH$—



IV R = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$— III R = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH$: V
IX R = $(CH_3)_2CH$— VIII R = $(CH_3)_2C$:

Versuche. *9,12-Di-n-propyldiphensuccindandiol-9,12*, $C_{22}H_{26}O_2$ (Ia), aus Diphensuccindandion (V) in trockener benzol. Lsg. u. n-Propyl-MgBr in äth. Lsg., nach 2 Stdn. Zers. durch NH_4Cl, Entfernen des Ä. u. Bzl. durch Wasserdampf, Aufnehmen mit w. Ä., nach dem Abkühlen abfiltrieren vom unveränderten V u. einengen, Tafeln aus A., F. 121—122°. — *9,12-Di-n-propyldiphensuccindadien-9,11*, $C_{22}H_{22}$ (II), u. *9,12-Di-n-propylidendiphensuccindan*, $C_{22}H_{22}$ (III), aus vorigem in Eg.-Lsg. durch 1-std. Kochen mit Ameisensäure unter Rückfluß, beim Erkalten schied sich zunächst das rote II ab, seideglänzende, rote Nadeln aus A., F. 135—136°; beim Einengen der Mutterlauge krystallisiert III, seideglänzende, farblose Nadeln aus A., F. 157—158°. II u. III wurden aus Ia auch durch Kochen mit A. + HCl erhalten. — *9,12-Di-n-propyldiphensuccindan*, $C_{22}H_{26}$ (IV), aus II oder III durch katalyt. Red. in wss.-alkoh. Lsg. (+ Pd-Tierkohle), farblose Nadeln aus A., F. 98 bis 99°. — *9,12-Di-i-propyldiphensuccindandiol-9,12*, $C_{22}H_{26}O_2$ (Ib), aus V u. i-Propyl-MgBr, farblose Prismen aus Methylalkohol oder A., die 3 Moll. Krystallalkohol ent-

halten; zerfallen an der Luft zu einem Pulver, F. 132—133°. — *9,12-Di-i-propyldiphensuccindadien-9,11*, $C_{22}H_{22}$ (VII), u. *9,12-Di-i-propylidendiphensuccindan*, $C_{22}H_{22}$ (VIII), aus vorigem durch Wasserabspaltung mit Ameisensäure oder HCl in alkoh. Lsg.; beide scheiden sich je nach den Bedingungen nach- oder nebeneinander ab, Trennung durch Krystallisation aus A.; VII bildet rote bis braunrote rhomb. Krystalle, F. 178—179°; VIII bildet farblose Nadeln, F. 189°. — *9,12-Di-i-propyldiphensuccindan*, $C_{22}H_{26}$ (IX), aus VII durch katalyt. Red. in wss. A. (+ Pd-Tierkohle), Nadeln, F. 80—81°. — VIII nahm bei der katalyt. Red. ebenfalls 2 Moll. H_2 auf; das Reduktionsprod. konnte jedoch nicht krystallisiert erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2546—50. 1925. Gießen, Univ.) Zander.

Karol Dziewoński und **Jerzy Suszko**, *Die Zusammensetzung des Rubicens.* Gegenüber den Mitteilungen von Pummerer u. Ulrich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1806; C. **1925.** II. 2209) über die Zus. des *Rubicens* halten Vff. ihre frühere Ansicht (Bull. de l'Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres **1921.** [Sep.]; C. **1923.** I. 528) aufrecht, indem sie, auf ihr Analysenmaterial gestützt, dem Rubicen die Zus. $C_{26}H_{12}$ zuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2544—46. 1925. Krakau, Univ., II. Chem. Inst.) Zander.

Lauder W. Jones und **G. Richard Burns**, *Trioxytriäthylaminoxyd und substituierte Hydroxylamine mit Oxyäthylradikalen.* Hydroxylamin reagiert mit 3 Moll. *Äthylenoxyd* unter B. von *Trioxytriäthylaminoxyd*, $(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3 \cdot NO$, das auch aus *Trioxytriäthylamin* durch Oxydation mit Benzopersäure oder H_2O_2 dargestellt werden kann. Auf ähnliche Weise entstehen *O-Äthyl-N-dioxydiäthylhydroxylamin*, $(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot OC_2H_5$ (aus O-Äthylhydroxylamin), und *N-Dioxydiäthylhydroxylamin*, $(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot NOH$. Letzteres wurde mit Zinkstaub und W. zu *Dioxydiäthylamin* reduziert, welches durch Einw. von H_2SO_4 in *Morpholin* überging. Ferner wurde *O,N-Diäthyl-N-oxyäthylhydroxylamin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)OC_2H_5$ aus *O,N-Diäthylhydroxylamin* dargestellt u. in eine *p-Aminobenzoylverb.*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)OC_2H_5$ übergeführt. — Bei etwas erhöhten Tempp. reagiert *Äthylenoxyd* weiter mit den freien OH-Gruppen der Oxyäthyle u. bildet Äther $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ oder noch kompliziertere Verbb. Es reagiert nicht mit der an N gebundenen OH-Gruppe des Hydroxylamins. — Verss., *O-Oxyäthylhydroxylamine* durch Einw. von *Äthylenchlorhydrin* oder *Äthylenjodhydrin* auf *Oxyurethan*, $HO \cdot NH \cdot OO_2C_2H_5$ u. nachfolgende Verseifung zu gewinnen, waren erfolglos. — *Phenyläthylenoxyd* reagiert mit Hydroxylamin erheblich schwächer als Äthylenoxyd.

Versuche. *Trioxytriäthylaminoxyd*, $C_6H_{15}O_4N$. Aus Äthylenoxyd u. Hydroxylamin zunächst bei 0°, dann bei Zimmertemp., ferner aus *Triacetyltrioxytriäthylamin* mit Benzopersäure, aus Trioxytriäthylamin mit 4%-ig. H_2O_2. Große, farblose Krystalle aus absol. A. F. 104—105,5°; sll. in W., A.; wl. in Aceton, Chlf., unl. in Bzl., Lg., Essigester; etwas zerfließlich; schwach basisch; schmeckt süß. Zers. sich bei der Dest. unter vermindertem Druck. Reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg., dagegen Fehlingsche Lsg. nicht. — *Pikrat*, Krystalle aus A. + Ä.; F. 73—74°; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. *Chloroplatinat*, $(C_6H_{15}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Dünne Blättchen aus A. + Ä.; F. 99°; steigt beim Umkrystallisieren bis 158—158,5°; zers. sich oberhalb des F. Zus. wird durch Umkrystallisieren nicht geändert; die Krystalle F. 99° unterscheiden sich in der Form deutlich von den höher schm. — Das Aminoxyd geht mit Zinkstaub u. W. in *Trioxytriäthylamin* über; HCl-Salz F. 176—177°, Chloroplatinat F. 118—119°. *Trioxytriäthylamin.* Aus NH_4OH u. Äthylenoxyd, Kp.$_{15}$ 206—207°. — *Triacetyltrioxytriäthylamin*, $C_{12}H_{21}O_6N$. Aus Trioxytriäthylamin u. Acetylchlorid in Chlf. *Kp.*$_{27}$ 206—207°, unl. in W., sll. in Ä., A. — $(C_{12}H_{21}O_6N)_2H_2PtCl_6$; aus A. + Ä., F. 123,5°. — *Trioxytriäthylaminoxyd* wird durch sd. NaOH zers., unter den Zers.-Prodd. lassen sich *Trioxytriäthylamin* u.

Dioxydiäthylamin nachweisen. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 100° entsteht unter anderem *Trioxytriäthylamin*. — *Dioxydiäthylhydroxylamin*, $C_4H_{11}O_3N$. Aus Hydroxylamin u. Äthylenoxyd. Fl.; zers. sich beim Erhitzen, reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. — *Pikrat*, $C_4H_{11}O_3N \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus A. + Ä.; F. 104—106°. — $(C_4H_{11}O_3N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, F. 117,5—118°. — *Tribenzoylderivat*, $C_{25}H_{23}O_6N$; dicke Fl. — *Morpholin*, C_4H_9ON. Aus Dioxydiäthylhydroxylamin durch Red. mit Zinkstaub u. HCl u. Einw. von 70%-ig. H_2SO_4 auf das Prod. — *Dioxydiäthylamin*, $C_4H_{11}O_2N$. Aus Dioxydiäthylhydroxylamin mit Zinkstaub u. HCl. — $(C_4H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$; aus A., F. 160—161°. — Das dickfl. Rk.-Prod. aus *O-Äthylhydroxylamin* u. *Äthylenoxyd* gibt ein festes, ein dickfl. u. ein leichtfl. Chloroplatinat. Das feste Pt-Salz entspricht dem *O-Äthyl-N-dioxydiäthylhydroxylamin*: $(C_6H_{15}O_3N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, aus absol. A., F. 166—167°. Das leichtfl. Pt-Salz gibt Werte, die auf eine *Verb.* $C_{10}H_{22}O_6N_2 = (HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot OC_2H_5$ stimmen. Das dickfl. Pt-Salz ist ein Gemisch. — *O,N-Diäthyl-N-oxyäthylhydroxylamin*, $C_6H_{15}O_2N$. Aus O,N-Diäthylhydroxylamin u. Äthylenoxyd. Kp.$_{10}$ 63°, Kp.$_{760}$ 170°, l. in A., Ä., W. — $(C_6H_{15}O_2N)H_2PtCl_6$; aus absol. A. + Ä., F. 143—143,5°. — Bei 100° entstanden hauptsächlich höher sd. Prodd. — *Oxyurethan*. Gibt mit alkoh. KOH das saure Salz $K \cdot C_3H_6O_3N + C_3H_7O_3N$. Weiße M., verpufft beim Erhitzen. — Äthylenoxyd reagiert nicht mit *m-Nitrobenzhydroxamsäure*. — *m-Dinitrobenzoesäure-β-chloräthylester*, $C_9H_7O_6N_2Cl$ aus Dinitrobenzoylchlorid u. Äthylenchlorhydrin. F. 92°, sll. in A., wl. in Ä. — *Urethan*, $C_{13}H_{13}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ aus α-Naphthylisocyanat u. Glykol. Aus A. + Ä., F. 102—103°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2966—73. 1925. Princeton [N. J.], Univ.) Ostertag.

Edward W. Rugeley und **Treat B. Johnson**, *Eine weitere Untersuchung der Verwendbarkeit von γ,γ-Diäthoxyacetessigsäureäthylester als Reagens für die Synthese von Glyoxalinen.* Die bisher bekannten Synthesen von *Histidin* werden besprochen. — *γ,γ-Diäthoxyacetessigsäureäthylester*, $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (I) läßt sich zu $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$ (II) bromieren; diese Verb. wird in saurer Lsg. zu *α-Bromglyoxalessigsäureäthylester*, $OCH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$ (III), hydrolysiert. — *Diäthoxyessigester* kondensiert sich mit *Bernsteinsäurediäthylester* nach Claisen zu dem Ketonester $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (IV); derselbe Ester entsteht auch aus I u. Chloressigsäureäthylester. Der Ester IV wird durch Säuren oder Alkalien zu *β-Glyoxalpropionsäure*, $OCH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (V) hydrolysiert. Diese Säure entsteht aber in sehr geringer Ausbeute. — Verss., das Isonitrosoderiv. des Esters I zum Amin zu reduzieren, blieben ohne Erfolg. Ebenso war es nicht möglich, *Diäthoxyessigester* mit *Hydantoinsäureäthylester*, $NH_2CO \cdot NH \cdot CH_2CO_2H$ bezw. mit *Urethanessigsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2CO_2C_2H_5$, durch Na oder C_2H_5ONa zu den Estern $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ zu kondensieren.

Versuche. *Diäthoxyessigsäureäthylester*, $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem feuchten Ag-Salz der Diäthoxyessigsäure in Ä. mit Äthyljodid. — Anwendung von reiner *Dichloressigsäure* (Vff. verwenden die Säure aus Chloral u. Kaliumferrocyanid) als Ausgangsmaterial ist wesentlich für die Erzielung guter Ausbeuten. Handelspräparate gaben um 15—20% geringere Ausbeuten. — Bei der Einw. von *Chloressigester* auf *Diäthoxyessigester* in Ggw. von Mg werden die unveränderten Ausgangsmaterialien zurück erhalten. — *α-i-Nitroso-γ,γ-diäthoxyacetessigsäureäthylester*, $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus I mit $NaNO_2$ u. verd. H_2SO_4. Verkohlt bei der Dest. im Vakuum. Nicht rein isoliert. — *α-Brom-γ,γ-diäthoxyacetessigsäureäthylester* (II). Aus I mit Brom in CS_2-Lsg. Hellrote Fl.; zers. sich bei der Dest. im Vakuum. — Bei der Einw. von II auf Harnstoff bezw. NH_3 werden keine reinen Verbb. erhalten. — *α-Bromglyoxalessigsäureäthylester*, $C_6H_7O_4Br$ (III). Aus II durch Sättigen mit HBr. Längliche Krystalle, F. 119°, ll. in Aceton, Essig-

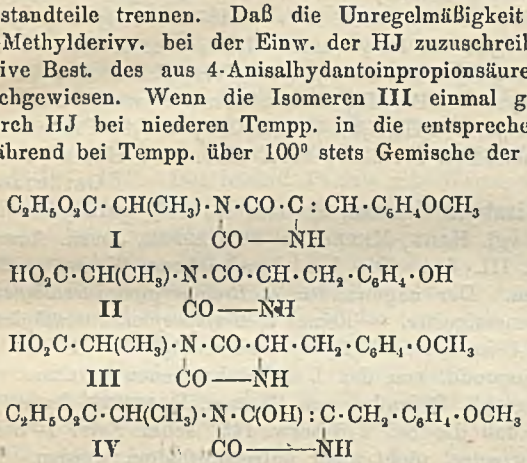
ester, Ä., A., wl. in Chlf., unl. in CCl_4, W. — *α-Methoxymethyl-γ,γ-diäthoxyacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{22}O_6$ = $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO \cdot CH(CH_2OCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus I mit Na u. Chlordimethyläther in Ä. Kp.$_4$ 130°, n^{23} = 1,4387. — *γ,γ-Diäthoxyacetbernsteinsäureäthylester*, $C_{14}H_{24}O_7$ (IV). Aus I durch Alkylierung mit Chloressigsäureäthylester oder aus Bernsteinsäurediäthylester u. Diäthoxyessigsäureäthylester durch Na oder C_2H_5ONa. Gelbes Öl, Kp.$_3$ 156°, n^{21} = 1,4370. — *Glyoxalpropionsäure* (V). Aus IV durch Hydrolyse mit Barytwasser, H_2SO_4 oder NaOH. Wurde durch Einw. von Formaldehyd u. NH_3 in *Glyoxalinpropionsäure*, F. 212° (aus Aceton) übergeführt. — Bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ entsteht *Bernsteinsäure*, Nachweis als *Salz des Benzyl-ps-thioharnstoffs*, $2(C_8H_{10}N_2S) + C_4H_6O_4 + 2H_2O$, Prismen aus A., F. 153°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2995—3002. 1925. New Haven [Conn.], Yale Univ.) OSTERTAG.

Dorothy A. Hahn und **Elizabeth Gilman**, *Synthese des Polypeptidhydantoins: Tyrosylalaninhydantoin.* II. (I. vgl. HAHN, KELLEY u. SCHAEFFER, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 843; C. **1923**. III. 54.) Die l. c. beschriebenen Verss. mußten vollständig nachgeprüft werden. Der angewandte *α-Brompropionsäureäthylester* enthielt erhebliche Mengen Bromessigester. — Reiner *α-Brompropionsäureäthylester* gibt mit *4-Anisalhydantoin 4-Anisalhydantoin-1-propionsäureäthylester*, F. 158 bis 158,5° (I); dessen Umwandlungsprodd. von den l. c. beschriebenen durchaus verschieden sind. Nach spektrograph. Befunden von CARR u. DOBBROW kann die in Mitt. I. geäußerte Ansicht, daß die bei 176 bezw. 143° schm. Ester 1- bezw. 3-substituierte Anisalhydantoine seien, nicht mehr aufrechterhalten werden. Der bei 176° schm. Ester ist *4-Anisalhydantoin-1-essigsäureäthylester*; der bei 143° (bezw. 140—142°) schm. Ester besteht aus Mischkrystallen von *4-Anisalhydantoin-1-propionsäureäthylester* u. *4-Anisalhydantoin-1-essigsäureäthylester*. Die Konstitution des bei 176° schm. Esters ergibt sich aus der Hydrolyse des Reduktions- u. Demethylierungsprod. zu *Glycin*, *Tyrosin* u. CO_2.

Die Aufklärung dieser Verhältnisse wurde dadurch sehr erschwert, daß die Mischkrystalle (F. 140—142°) vollkommen einheitlich erscheinen u. sich durch Aussehen u. Löslichkeit von den Bestandteilen deutlich unterscheiden. Sie lassen sich ferner ohne Zers. umkrystallisieren u. zerfallen erst in sehr verd. Lsgg. in die Bestandteile. Ebenso sind die chem. Umsetzungen irreführend. Die Hydrolyse mit verd. HCl ergibt eine Säure, F. 245°, die von den bei der Hydrolyse der Ester (F. 176°) u. (F. 158°) entstehenden durchaus verschieden ist, aber wahrscheinlich ebenfalls ein eutekt. Gemisch darstellt. Bei allen anderen Umsetzungen entstehen dieselben Prodd. wie aus dem Ester (F. 176°); dies schien die Annahme einer geometr. Isomerie zu stützen. — Daß früher keine festen Derivate des Esters (F. 158°) erhalten wurden, ist leicht zu erklären; die daraus durch Sättigung der Äthylenbindung erhaltenen Verbb. existieren stets in zwei schwierig trennbaren Formen, die oft erst nach Monaten krystallisieren. — Da 1-Derivate des 4-Anisalhydantoins bei starker Hydrolyse NH_3 entwickeln, kann die B. von NH_3 bei derartigen Zerss. nicht zur Lsg. von Konstitutionsfragen herangezogen werden.

Der Ester I (F. 158°) wird durch Mineralsäuren oder Alkali zur entsprechenden *Carbonsäure* verseift; diese wird durch HJ zu zwei stereoisomeren Prodd. II reduziert u. entmethyliert, die auch aus I durch Einw. von HJ entstehen. Wasserstoff reduziert in Ggw. von Pd zu den stereoisomeren Äthylestern von III. Die Verbb. II wurden auch durch Kondensation von *α-Brompropionsäureäthylester* u. *4-Anisylhydantoin* (im Original mehrmals Anisalhydantoin. D. Ref.) u. Verseifung des Prod. erhalten. HJ entmethyliert die Verbb. III zu den Verbb. II. Das V. der Verbb. in 2 Modifikationen ist durch die Existenz von 2 asymmetr. C-Atomen zu erklären, Enol-Keton-Tautomerie nach I ⇌ IV ist wenig wahrscheinlich, weil Verbb. wie V u. VI (= V, R = CH_3) nicht in verschiedenen Formen vorkommen.

Bei der Einw. von HJ auf I entsteht zunächst ein untrennbares, bei 168—190° schm. Gemisch der II entsprechenden Isomeren. Beim Verestern entsteht wieder ein Gemisch (F. 125—137°). Beide Prodd. werden durch Barytlauge quantitativ in *Tyrosin*, *Alanin* u. CO_2 gespalten. Die Gemische der von II abgeleiteten stereoisomeren Säuren u. Ester ließen sich durch monatelanges Umkrystallisieren in ihre Bestandteile trennen. Daß die Unregelmäßigkeit der FF. nicht einer B. von N-Methylderivv. bei der Einw. der HJ zuzuschreiben sind, wurde durch quantitative Best. des aus 4-Anisalhydantoinpropionsäure durch HJ entwickelten CH_3J nachgewiesen. Wenn die Isomeren III einmal getrennt sind, ist es leicht, sie durch HJ bei niederen Tempp. in die entsprechenden Säuren II überzuführen, während bei Tempp. über 100° stets Gemische der Stereoisomeren entstehen.



Versuche. *4-Anisalhydantoin-1-propionsäureäthylester*, $C_{16}H_{18}O_5N_2$ (I). Aus der Na-Verb. des *Anisalhydantoins* mit *α-Brompropionsäureäthylester* in sd. absol. A. (6 Tage). Krystalle aus Chlf. + sd. A., F. 158 bis 158,5°, l. in sd. A. (8 g in 100 ccm), sd. Chlf. (35 g in 100 ccm), Aceton (1 : 15). — *4-Anisalhydantoin-1-propionsäure*, $C_{14}H_{14}O_5N_2$. Aus I durch Kochen mit Natriumäthylatlsg. oder mit Eg. u. konz. HCl. Feine, glänzende Nadeln aus Eg., F. 255—256°, swl. in sd. A., ll. in sd. Eg. (6 g in 80 ccm). Wird durch alkoh. HCl zu I verestert. *K-Salz*, $C_{14}H_{13}O_5N_2K$. Aus I mit alkoh. KOH. Nadeln oder Prismen aus A., F. 280° (Zers.), ll. in k. W., wl. in k. A., 4 g l. in 200 ccm sd. A. — *4-Anisylhydantoin-1-propionsäureäthylester* (Äthylester von III), zwei Formen, $C_{16}H_{20}O_5N_2$. Aus I in A. mit H_2 bei Ggw. von kolloid. Palladium. Nach Entfernen des Pd u. fraktionierter Krystallisation aus A. erhält man Prismen, F. 117,5—118,5°, zl. in sd. A., u. Nadeln, F. 97,5—98,5°, ll. in A. — *Niedrigschm. 4-Anisylhydantoin-1-propionsäure* (III), $C_{14}H_{16}O_5N_2$. Aus dem Äthylester (F. 117,5—118,5°) mit 20%ig. HCl. Große Prismen aus W., F. 160 bis 161°, 1 g l. in 10 ccm sd. W.; gibt mit alkoh. HCl den Äthylester (F. 117,5 bis 118,5°); mit HJ u. rotem P die *Oxybenzylhydantoinpropionsäure* (F. 193,5—195°). — *Hochschm. 4-Anisylhydantoin-1-propionsäure* (III), $C_{14}H_{16}O_5N_2$. Aus dem Äthylester (F. 97,5—98,5°). Prismat. Nadeln (aus W.) F. 182—183°, 2 g l. in 50 ccm sd. W.; gibt mit alkoh. HCl den Äthylester (F. 97,5—98,5°), mit HJ u. rotem P die *Oxybenzylhydantoinpropionsäure* (F. 187—188,5°). — *4-Oxybenzylhydantoin-1-propionsäure* (II), $C_{13}H_{14}O_5N_2$. Aus I oder der entsprechenden Carbonsäure entsteht mit HJ u. rotem P ein bei 168—190° schm. Prod., ll. in A., wl. in k. W., 10 g l. in 25 ccm h. W. Gibt mit alkoh. HCl ein Estergemisch, F. 125—137°; mit $Ba(OH)_2$ Tyrosin, Alanin u. CO_2. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus verd. wss. Lsgg. erhält man die beiden Formen (F. 193,5—195°) u. (F. 187—188,5°). — *Säure vom F. 193,5—195°*, $C_{13}H_{14}O_5N_2$. Aus III (F. 160—161°) mit HJ u. rotem P bei 100° (1 Stde.), Prismen aus W., F. 193,5—195°. — *Säure vom F. 187—188,5°*, $C_{13}H_{14}O_5N_2$. Aus III (F. 182—183°) Prismen aus W., F. 187—188,5°, in W. leichter l. als die Säure (F. 193,5—195°). — *4-Oxybenzylhydantoin-1-propionsäureäthylester* (Äthylester von II), $C_{15}H_{18}O_5N_2$. Durch Veresterung von II mit alkoh. HCl oder durch Behandlung von I mit HJ entsteht ein bei 125—137° schm. Prod., kleine

Krystalle aus A.; 10 g l. in 30 ccm sd. A.; gibt mit verd. HCl das bei 168—190° schm. Säuregemisch II, mit $Ba(OH)_2$ *Tyrosin*, *Alanin* u. CO_2. Bei langwieriger fraktionierter Krystallisation aus verd. alkoh. Lsg. erhält man 2 Formen: Prismen, F. 152—155°, weniger l., Prismen, F. 133—138°. — *Alanin*, F. 279° (Zers.). — *Tyrosin*, F. 295° (Zers.). — Das *Hydantoin* VII (= V, R = $-CH_2 \cdot CO_2H \cdot OH$ statt $\cdot OCH_3$), F. 217°, gibt mit Barytlauge *Tyrosin* u. *Glycin* (Esterchlorhydrat F. 144°). (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2941—53. 1925.) Ostertag.

Dorothy A. Hahn und **Elizabeth Gilman**, *Isomerisierung in der Hydantoinreihe, hervorgerufen durch die Wirkung von Chlorwasserstoff.* Die bei 107—108° schm. Form des *1-Methyl-4-anisalhydantoin-3-essigsäureäthylesters* (I) (vgl. Hahn u. Renfrew, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 147; C. **1925**. I. 1305) lagert sich durch Einw. von HCl-Gas auf die alkoh. Suspension leicht u. vollständig in die bei 127 bis 128° schm. Form um. *Anisalhydantoin*, *Benzalhydantoin* u. ihre am Stickstoffatom 1 alkylierten Derivv. zeigen diese Rk. nicht, dagegen isomerisieren sich die entsprechenden an beiden N-Atomen substituierten Derivv. sehr leicht. Die niedriger schm. Derivv. entstehen in allen untersuchten Fällen aus den entsprechenden 3-Natriumverbb. mit CH_3J; sie werden unter den Versuchsbedingungen ausschließlich erhalten, obwohl wahrscheinlich auch die höher schm. Isomeren entstehen. Die niedriger schm. Isomeren gehen durch Einw. von HCl auf die alkoh. Suspension immer quantitativ in die höher schm. über. Schmelzpunktsdifferenz ist in allen Fällen nahezu gleich; die niedriger schm. Formen sind stets in alkal. oder neutraler Lsg. beständig, leichter l. u. geben mit neutralen Lösungsmitteln farblose Lsgg. Die höher schm. Formen erteilen den Lsgg. leicht eine schwach gelbe Farbe u. wurden in zwei Fällen in gelben Krystallen erhalten. — Die umgekehrte Umlagerung der höher in die niedriger schm. Form gelang nur beim *1,3-Dimethyl-4-anisalhydantoin* durch Kochen mit wss.-alkoh. NaOH. — Das Fehlen einer derartigen Isomerie beim *Anisalhydantoin* u. *Benzalhydantoin* ist vielleicht auf die Möglichkeit tautomerer Umlagerungen nach II ⇌ III zurückzuführen; vgl. auch Dakin, Journ. Chem. Soc. London **107**. 434; C. **1915**. II. 181. — *Benzalhydantoin* wurde in einer farblosen u. einer gelben Form von gleichem F. erhalten, ebenso *Anisalhydantoin*.

I $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot N(CH_3) \cdot CO) \cdot C : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ II $NH \cdot CO \cdot C : CHR$ / CO——NH

III $NH \cdot CO \cdot C(=) \cdot CH_2R$ / CO——CO

Versuche. *Bei 127—128° schm. 1-Methyl-4-anisalhydantoin-3-essigsäureäthylester* (I). Bei 107—108° schm. Ester wird in A. suspendiert, unter mäßiger Kühlung HCl eingeleitet, nach 2 Stdn. wird weitere 2 Stdn. gekocht; dies wird ca. eine Woche fortgesetzt. Krystalle aus A., F. 127—128°; die Lsg. in A. ist gelb. — *1,3-Dimethyl-4-anisalhydantoin* (F. 91—92,5°). Aus *Anisalhydantoin* oder *1-Methylanisalhydantoin* mit KOH in 50%ig. A. u. Methyljodid. Prismen aus A., F. 91—92,5°. 25 g l. in 100 ccm sd. A.; l. in Ä. (unter Umlagerung?) Geht in A. durch HCl in das *bei 127,5—128,5° schm. 1,3-Dimethylanisalhydantoin* über; farblose Nadeln aus A.; 14,7 g l. in 100 ccm sd. A. Bei langsamer Krystallisation erscheinen gelbe Prismen von gleichem F. u. Mischschmelzpunkt, die aus A. + HCl wieder farblos krystallisieren. — Beim Kochen der hochschm. Form mit wss.-alkoh. NaOH wurde eine geringe Menge der niedrigschm. Form erhalten. — Beide Formen des *1,3-Dimethyl-4-anisalhydantoins* werden durch H_2 in Ggw. von kolloid. Pd zu *1,3-Dimethyl-4-anisylhydantoin* reduziert; $C_{13}H_{16}O_3N_2$, Krystalle aus A., F. 78,5°, 5 g l. in 10 ccm sd. A. — *1,3-Dimethyl-4-p-oxybenzylhydantoin*, F. 149—150°. — Ester wie *4-Anisalhydantoin-1-essigsäureäthylester*, *4-Anisalhydantoin-1-propionsäureester* u. *4-Benzalhydantoin-1-essigsäureäthylester* werden beim Erwärmen mit A. u.

Na leicht zu den entsprechenden Natriumsalzen hydrolysiert u. geben deshalb mit CH_3J Gemische. — *3-Methyl-4-benzalhydantoin-1-essigsäuremethylester* existiert in 2 Formen, FF. 66,5—68 u. 101—102,5°; die niedriger schm. geht in A. durch HCl in die höher schm. über. — *4-Anisalhydantoin-1-essigsäuremethylester*, $C_{14}H_{14}O_5N_2$. Aus dem Äthylester durch Verseifen mit wss.-alkoh. KOH u. Verestern der freien Säure mit CH_3OH u. HCl. Lange, feine Nadeln aus A., die in Berührung mit der Mutterlauge in derbe Prismen übergehen, F. 182—184°. — *3-Methyl-4-anisalhydantoin-1-essigsäuremethylester*, $C_{15}H_{16}O_5N_2$. Aus Anisalhydantoinessigsäuremethylester in A. mit KOH u. CH_3J. 2 Formen, Nadeln oder Tafeln aus CH_3OH, F. 84—85°, 2 g l. in 20 ccm sd. A., geht in A. durch HCl über in kleine, grünlichgelbe Prismen (aus CH_3OH), F. 129,5—131°, 2 g l. in 40 ccm sd. A.; die Lsgg. sind gelb. — *4-Anisalhydantoin-1-propionsäuremethylester*, $C_{15}H_{16}O_5N_2$. Aus dem entsprechenden Äthylester. Feine Nadeln aus Chlf.-A., F. 163—164°. 20 g l. in 60 ccm sd. Chlf., 250 ccm sd. Aceton oder 660 ccm sd. CH_3OH. — *3-Methyl-4-anisalhydantoin-1-propionsäuremethylester*, $C_{16}H_{18}O_5N_2$. Aus Anisalhydantoinpropionsäuremethylester in CH_3OH mit KOH u. CH_3J. 2 Formen. Feine Nadeln aus A., F. 103—104°, 10 g l. in 50 ccm sd. CH_3OH, wird an HCl-haltiger Luft gelb. Geht in CH_3OH durch HCl über in schwachgelbe Nadeln oder Prismen (aus CH_3OH), F. 142—143°; 4 g l. in 50 ccm sd. CH_3OH. Die Lsgg. sind gelb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2953—61. 1925. South Hadley [Mass.] Mount Holyoke Coll.) Ostertag.

Hans Th. Bucherer und **Hans Barsch**, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.* 12. Mitt. *Über die Produkte der Einwirkung von Sulfiten auf 1,8-Dinitronaphthalin.* (11. Mitt. vgl. S. 677.) Vff. untersuchen den Reaktionsverlauf der im Verf. von Fischesser & Co., Lutterbach (D. R. P. 79577), beschriebenen Einw. von wss. Na-Bisulfitlsg. auf *1,8-Dinitronaphthalin*, welche zur B. einer 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure führt, welche jetzt als *1,8-Naphthylendiamin-2,4,5-trisulfonsäure* (I) erkannt wird. Nach den Angaben des Fischesserschen D. R. P. verläuft die Rk. in der Weise, daß die Dinitroverb. durch das Sulfit gleichzeitig red. u. sulfoniert wird, während Vff. feststellen, daß das Sulfit (wie auch in anderen Fällen) *sekundär* auf die in *primärer* Rk. entstandenen Diamino- u. Aminoverbb. unter B. von SO_2-Estern einwirkt, welche ll. u. daher schwerer zu isolieren sind. Durch diese Nebenrkk. ist die schlechte Ausbeute an den in der Literatur aufgeführten Hauptprodd. zu erklären. — Ähnliches gilt auch für das Verf. der Höchster Farbwerke (D. R. P. 215338) zur Darst. der *1-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure* (II) durch Einw. von Bisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin in Ggw. von NH_3.

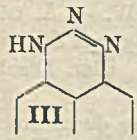
Die bei vorstehenden Rkk. auftretenden Prodd. wurden nach folgenden Regeln charakterisiert: peri-Diaminoverbb. bilden mit HCl u. Nitrit in der Kälte ein Azimid (III), das mit Soda nach Rot u. mit konz. HCl nach Gelb umschlägt. Noch deutlicher lassen sich die peri-Diamine durch Kondensation mit Ketonen nachweisen u. von Amino-, Oxy- u. Aminooxyverbb. unterscheiden; so bildet I beim Kochen mit *cyclo-Hexanon* in salzsaurer Lsg. ein Kondensationsprod., dem wahrscheinlich die Konst. IV zukommt, u. welches mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach mineralsaurer Lsg. einen violetten Farbstoff bildet, der durch Natronlauge fast entfärbt wird. Mit *Aceton* bildet *1,8-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure* analog das Kondensationsprod. V, welches (ebenso wie andere Kondensationsprodd. der 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäuren mit Ketonen) bei der Einw. von Na-Bisulfit den *SO_2-Ester der 1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure* liefert, welcher bei der Hydrolyse in das entsprechende Naphthol übergeht. Durch die Kondensation mit dem Keton wird demnach die in p-Stellung zur Sulfogruppe stehende Aminogruppe geschützt, während bei der direkten Einw. von Na-Bisulfit auf die 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure die SO_2-Estergruppe an die Stelle der zur Sulfogruppe p-ständigen

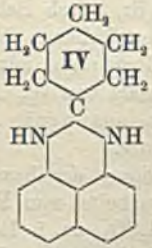
NH_2-Gruppe tritt, wobei der *SO_2-Ester der 1-Amino-8-naphthol-5-sulfonsäure* resultiert. — Zur Unterscheidung der Mono- u. Diamino-, Oxy- u. Aminooxynaphthalinsulfonsäuren dienen die Farbstoffkuppelungen mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. die Umschläge der dabei entstandenen Farbstoffe mit Säuren u. Alkalien.

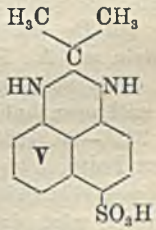
Die Konst. von I wurde auf folgendem Wege ermittelt: Da nach den Sulfitrkk. der Eintritt einer Sulfogruppe in eine m-Stellung zu der Aminogruppe unwahrscheinlich ist, kommt für die erhaltene Trisulfonsäure außer I nur noch die Konst. der 1,8-Naphthylendiamin-2,4,7-trisulfonsäure in Frage. Letztere scheidet aber bei der Unters. des Verh. der Trisulfonsäure u. ihres Kondensationsprod. mit cyclo-Hexanon gegen Na-Bisulfit wieder aus. Im ersten Falle entstand der *SO_2-Ester der 1-Amino-8-naphthol-2,4,5-trisulfonsäure* (p-Stellung einer Sulfogruppe begünstigt u. o-Stellung einer Sulfogruppe zur Aminogruppe verhindert die B. von SO_2-Estern), welcher auch als sekundär entstandenes Nebenprod. bei der Einw. von Bisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin gebildet wird; im letzten Fall war selbst nach 10-stdg. Einw. von Bisulfit kein Ester entstanden (eine Aminogruppe durch die Kondensation mit cyclo-Hexanon inaktiviert, zur anderen Aminogruppe eine Sulfogruppe in o-Stellung).

Die nach dem Patent der Höchster Farbwerke dargestellte Disulfonsäure II entsteht in noch geringerer Ausbeute als I. Das Verschwinden der einen NO_2-Gruppe ist vorläufig nicht zu erklären. Offenbar erfolgt auch hier sekundär die B. eines SO_2-Esters, u. zwar des *SO_2-Esters der 1-Naphthol-4,7-disulfonsäure*, der auch aus II nach der Isolierung durch weitere Einw. von Bisulfit entsteht. — Die bisher angenommene Konst. von II wurde bestätigt: a) durch Vergleich mit den 1-Naphthylamin-4,6- u. -4,7-disulfonsäuren, b) durch Überführung in den SO_2-Ester mit Bisulfit u. Verseifung des letzteren zu *1-Naphthol-4,7-disulfonsäure*. Die Identifizierung der Sulfonsäuren erfolgte auch hier durch Kuppelung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. Beobachtung der Farbumschläge der entstandenen Farbstoffe mit Säuren u. Alkalien.

Die direkte Sulfonierung des *1,8-Naphthylendiamins* mit 2%ig. Oleum bei 95 bis 100° (Dauer 19 Stdn.) ergab als Hauptprod. die *1,8-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure*, die bei weiterer Sulfonierung mit 20%ig. Oleum eine *1,8-Naphthylendiamindisulfonsäure* ergab; die Stellung der zweiten Sulfogruppe ist noch nicht festgestellt. Die Monosulfonsäure ergibt, in etwas Soda aufgenommen u. dann schwach angesäuert, mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid einen violetten Farbstoff, der von NaOH nur wenig, dagegen von NH_3 mit rotvioletter Farbe leicht gel. wird. Mit cyclo-Hexanon wird die Säure leicht kondensiert, mit HNO_2 entsteht in der Kälte ein Azimid. Die Disulfonsäure ergibt mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid einen violetten Farbstoff, der mit Natronlauge nach Grün umschlägt u. mit Soda u. NH_3 im Farbton etwas blauer wird.







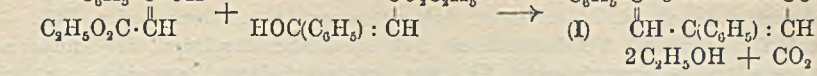
Experimenteller Teil. *1,8-Naphthylendiamin-2,4,5-trisulfonsäure* (I), aus 20 g 1,8-Dinitronaphthalin u. 208 ccm (= 267 g) 30%ig. Na-Bisulfitlsg. durch Kochen unter Rückfluß bis zur vollständigen Lsg. (ca. 17 Stdn.), überschüssiges Bisulfit durch Kochen mit verd. H_2SO_4 zerstören. Die Ausbeute an kombinationsfähiger Substanz (Titration mit Diazolsg.) beträgt 8,8%. — *1-Amino-8-naphthol-*

2,4,5-trisulfonsäure, aus I durch Erhitzen mit Na-Bisulfit u. Zers. des entstandenen SO_2-Esters. — *Kondensationsprod. von* I *mit cyclo-Hexanon* (analog IV), durch Kochen beider Komponenten in salzsaurer Lsg.; wird durch Einw. von sd. Bisulfitlsg. nicht verändert. — *1-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure* (II), aus 16 g 1,8-Dinitronaphthalin, 30 g 25%ig. NH_3 u. 132 ccm 33%ig. Na-Bisulfitlsg. durch Erwärmen auf ca. 90° u. kräftiges Turbinieren, Zusatz von 60 ccm konz. HCl, wonach sich ein gelblichweißer Nd. von II abscheidet, der von der Mutterlauge abfiltriert wird; aus letzterer entsteht durch Eindampfen auf dem Wasserbad ein Nd. von *1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure*; die Mutterlauge hiervon enthält den SO_2-Ester der 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure. Durch „Vorkuppeln" u. Beobachtung der entstehenden Färbungen ließ sich in der nach Höchst dargestellten Säure II noch die Ggw. von 1,8-Naphthylendiamindisulfonsäure u. 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure bezw. dem entsprechenden SO_2-Ester nachweisen. Die in der Patentschrift erwähnte 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfonsäure war nicht besonders festzustellen. — *1-Naphthol-4,7-disulfonsäure*, aus II durch 10-std. Einw. von sd. Bisulfitlsg. u. Zers. des entstandenen SO_2-Esters. — *1,8-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure*, aus 20 g 1,8-Naphthylendiamin u. 220 g 2%ig. Oleum bei 95—100° u. Eingießen in k. W. liefert mit Nitrit ein Azimidol (analog III). — *1,8-Naphthylendiamin-4,5 (?)-disulfonsäure*, aus vorigem (5 g) u. 20%ig. Oleum (25 g) durch 6-std. Erwärmen auf dem Wasserbad, ergibt mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid einen violetten Farbstoff, der mit NaOH nach Grün, mit Soda u. NH_3 nach Graublau umschlägt. — Die beiden letzten Sulfonsäuren gleichen in ihren Farbstoffrkk. weitgehend der Säure I, unterscheiden sich jedoch von ihr durch die Fähigkeit, Disazofarbstoffe zu bilden, wozu I, entsprechend der ihr zugeschriebenen Konst., nicht imstande ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111.** 313—39. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) Zander.

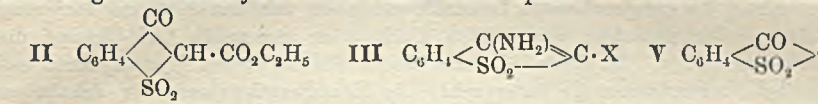
F. Arndt und **B. Eistert**, *Über 4,6-Diphenylcumalin.* Benzoylessigester gibt bei längerer Einw. von viel konz. H_2SO_4 in der Kälte freie Benzoylessigsäure; mit dem gleichen Gew. H_2SO_4 entsteht dagegen *4,6-Diphenylcumalin.* Dieses ist von dem isomeren Diphenylpyron u. a. durch das Fehlen bas. Eigenschaften unterschieden; bei Einw. von Br tritt Substitution u. Addition von Br ein, letztere ist leicht rückgängig zu machen, u. es entsteht dann *3-Monobrom-4,6-diphenylcumalin*, welches mit verd. Alkali in *2,4-Diphenylfuran* (Engler, Dengler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26.** 1447 [1893]) übergeht. Diese Rk. ist für viele Bromcumaline charakteristisch u. daher beweisend für die Konst. des Ausgangsstoffes.

4,6-Diphenylcumalin, $C_{17}H_{12}O_2$. Schwach gelbliche Blättchen aus A., F. 138,5°. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblich mit blauer Fluorescenz. — *2-Thio-4,6-diphenylcumalin*, $C_{17}H_{12}OS$, aus dem vorigen in Bzl. mit P_2S_5 (3 Stdn.). Orangerote Blättchen aus A., F. 121—122°. Erhitzen auf 180° verändert nicht, mit NH_2OH keine Rk. — *3-Brom-4,6-diphenylcumalin*, $C_{17}H_{11}O_2Br$, durch Behandeln des aus Diphenylcumalin in $CHCl_3$ mit Br entstehenden orangefarbenen Prod. mit A. Schwach grünlichgelbe Nadeln aus A., F. 130°. Bei Erwärmen mit NaOH in W. + A. tritt zuerst Lsg. ein, dann, vollständiger auf Zusatz von W., Ausscheidung von *Diphenylfuran*, farblose anthracenähnliche Blättchen aus wenig A., F. 110°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2318—20. 1925. Breslau, Univ.) Arndt.

Franz Feist, *Über die Umwandlung des Benzoylessigesters durch konzentrierte und rauchende Schwefelsäure.* (Mitbearbeitet von **H. Pauschardt** und **H. Dibbern.**) Acetessigester wird durch konz. H_2SO_4 zu i-Dehydracetsäureester kondensiert. Engelmann (Liebigs Ann. **231.** 70) hatte bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Benzoylessigester Benzoylessigsäure erhalten. Die Verss. der Vff. lieferten bei längerer Einw. bei gewöhnlicher Temp. eine Verb., in der nach Arndt (vgl. vorst. Ref.) 4,6-Diphenylcumalin (4,6-Diphenyl-1,2-pyron) (I) vorliegt. Die Kondensation hat also nach:



stattgefunden. — Bei der Einw. rauchender H_2SO_4 auf Benzoylessigester wird der Benzoylessigester sulfuriert, aus der Sulfonsäure tritt $1 H_2O$ aus. Die *Anhydrobenzoylessigester-o-sulfonsäure* (II) ist einbasisch. Sd. Alkali spaltet in *Benzoylessigsäure-o-sulfonsäure*, $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (neben Benzoe-o-sulfonsäure), deren Methyläthylester $CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ aus der Anhydroverb. in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat entsteht. Ozon spaltet in Benzoe-o-sulfonsäure u.

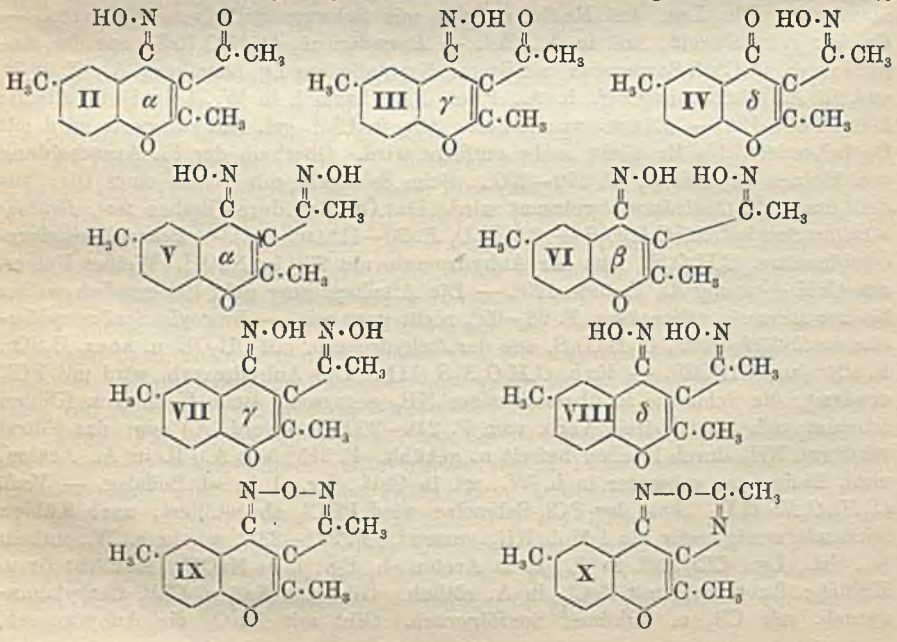


Oxalsäure. Mit PCl_5 u. NH_3 entstehen je nach Bedingungen das Säureamid III ($X = CONH_2$), F. 315°, oder der Ester IV (= III, $X = CO_2C_2H_5$), F. 232—234°. Der Ester gibt die Rkk. eines primären Amins, mit salpetriger Säure entsteht die Anhydroverb. Durch Permanganat wird er zu NH_3, Oxalsäure u. Benzoe-o-sulfonsäure oxydiert. Dadurch ist die Konst. bewiesen.

Versuche. *4,6-Diphenylcumalin* (*4,6-Diphenyl-1,2-pyron*), $C_{17}H_{12}O_2$ (I). Eine Mischung von *Benzoylessigester* u. konz. H_2SO_4 färbt sich sofort rot u. wird in 14 Tagen smaragdgrün, zähflüssig, blasig (CO_2). Das mit Eis abgeschiedene Prod. wird mit Ä. gewaschen, aus A. krystallisiert. F. 138,5—139°; zwl. in k. Ä., A., fast unl. in W., unl. in Soda, löst sich in Alkali beim Kochen, l. in H_2SO_4, farblos mit schwach blauer Fluorescenz. $KMnO_4$ wird reduziert. — Der Waschäther hinterläßt außerdem *Benzoesäureester* u. *Acetophenon*. — *Anhydrobenzoylessigestersulfonsäure*, $C_{11}H_{10}O_5S$ (II, Enolform). Benzoylessigester wird unter Eiskühlung in rauchende H_2SO_4 (70% SO_3) eingerührt, nach 1 Stde. auf Eis gegossen. Derbe, körnige Krystalle (aus A.), F. 140°. Wl. in Ä., W., ll. in Chlf. Die wss. Lsg. reagiert sauer, die alkoh. färbt sich mit $FeCl_3$ rot. L. in Alkali. Reduziert Permanganat. Die Lsg. des Na-Salzes gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen. — *Cu-Salz* grünlichweiß, unl. in Ä., Bzl. — *Bromderivat*, $C_{11}H_9O_5BrS$, aus der Anhydroverb. in Chlf.-Suspension mit Brom. Krystalle aus Lg. oder verd. A.; F. 98,5°, zwl. in Ä., leichter in Chlf., h. A., PAe., Bzl., kaum l. in W., l. in Soda, Alkali; keine $FeCl_3$-Rk. — Einw. von Ozon. Die in Chlf. gel. Anhydroverb. wird mit O_3 behandelt, bis Br nicht mehr entfärbt wird. Oberhalb der Fl. Ausscheidung von kleinen Krystallen, F. 199—200°. Beim Schütteln mit W. B. eines Öls, aus dem durch Ä. *Oxalsäure* abgetrennt wird. Das Öl wird durch Reiben fest, *Benzoe-o-sulfonsäurehydrat*, $C_7H_6O_5S + 3\frac{1}{2} H_2O$, F. 70—71° (aus Lg.). — *Benzoylessigsäure-o-sulfonsäure*, $C_9H_8O_6S$. Aus der Anhydroverb. mit 20%ig. NaOH. Weißes Pulver, aus Chlf. + wenig A., F. 158—160°. — Die Alkalispaltung geht gelegentlich weiter bis zur *Benzoe-o-sulfonsäure*, F. 98—99°, nicht ganz rein. — *Benzoylessigsäuresulfonsäuremethyläthylester*, $C_{12}H_{14}O_6S$, aus der Anhydroverb. mit CH_3OH u. konz. H_2SO_4. F. 104° (aus CH_3OH). — *Verb.* $C_9H_5O_3N_2S$ (III). Die Anhydroverb. wird mit PCl_5 erwärmt, die Schmelze in überschüssiges NH_3 gegossen. Beim Kochen u. Kühlen scheidet sich eine N-freie Verb. vom F. 246—250° (aus verd. A.) aus; das Filtrat wird von NH_3 durch Kochen befreit u. gekühlt. F. 315° (aus A.), ll. in A., Aceton, verd. Essigsäure, schwerer in h. W., wl. in Chlf., Lg., l. in sd. Sodalsg. — *Verb.* $C_{11}H_{14}O_4NS$ (IV). Aus der PCl_5-Schmelze wird $POCl_3$ abdestilliert, nach Kühlen wird mit wenig mehr als 1 Mol. NH_3 versetzt. F. 233—234°, wl. in h. W., unl. in Ä., Bzl., Lg., CCl_4, zll. in A., ll. in Aceton, h. Eg., l. in NaOH. Entfärbt Br u. $KMnO_4$; färbt sich mit $FeCl_3$ in A. rötlich. Gibt mit Kali u. Chlf. Carbylamingeruch, mit CS_2 u. Sublimat Senfölgeruch. Gibt mit HNO_2 die Anhydroverb.

Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen *Benzoe-o-sulfonsäure*, F. wasserhaltig 68—69°, wasserfrei F. 214°, sll. in W. u. organ. Solventien, außer Ä.; *Oxalsäure* u. NH_3. — *Verb.* $C_8H_6O_3S$ (vielleicht V). Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. der Anhydroverb., besonders bei ungenügender Kühlung, sowie bei deren Ozonisierung u. bei der Überführung in das Aminoderiv. Farblose Nadeln, F. 136°; gibt keine $FeCl_3$-Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2311—17. 1925. Kiel, Univ.) Ostertag.

Georg Wittig und **Fritz Bangert**, *Über die Stereoisomerie der Oxime von 1,3-Diketonen.* I. Mitt. *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das 2,6-Dimethyl-3-acetochromon.* Während bei der Einw. von Hydroxylamin auf *1,3-Diketone* fast regelmäßig die entsprechenden Isoxazole entstehen, erhält man bei der Fixierung der H-Atome der zwischen den beiden Carbonylen stehenden CH_2-Gruppe die stereoisomeren Oxime. Zu diesem Zwecke wurde die Einw. von Hydroxylamin auf *2,6-Dimethyl-3-acetochromon* (I) untersucht, die Konfigurationsbest. der erhaltenen Oxime erfolgte nach der Auffassung von Meisenheimer. — In essigsaurer Lsg. ergab I mit Hydroxylamin ein durch Bzl. trennbares Gemisch des *γ-Monoxims* (III) u. des *α-Dioxims* (V) (in alkal. Lsg. entsteht bei der Oximierung von I unter Abspaltung des 3-Acetosubstituenten u. nachfolgender Aufspaltung des Pyronringes hauptsächlich das Dioxim des 2-Acetylaceto-4-methylphenols, Mitt. hierüber folgt). Die weitere Oximierung von III in k. Natronlauge führte zum *γ-Dioxim* (VII), das bei der Dest. im Vakuum in sein Anhydrid vom F. 88° (IX) übergeht. Bei der Behandlung von VII mit konz. H_2SO_4, PCl_5 oder Acetylchlorid entsteht ein isomeres Dehydratationsprod. vom F. 144° (X), das durch Beckmannsche Umlagerung in der oximierten Seitenkette entstanden ist. Durch Behandlung mit konz. HCl läßt sich VII in III zurückführen. III erleidet keine Beckmannsche Umlagerung; die Oximinogruppe befindet sich demnach im Kern. Durch mehrstd. Kochen mit Alkali wird III in II umgelagert; letzteres läßt sich selbst durch h. konz. Säuren nicht in III zurückverwandeln. II ergibt bei weiterer Oximierung dasselbe Dioxim (V), das als Nebenprod. bei der Oximierung von I (in essigsaurer Lsg.) erhalten wurde. — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf III in sd. Sodalsg. entsteht neben 30%

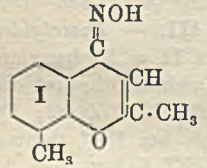


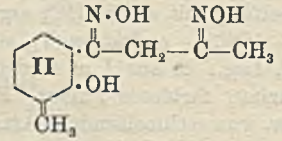
VII ein neues Dioxim vom F. 156°, das mit VII deutliche F.-Depression zeigte; da dieses mit Säuren zu III verseift wird, ist es als *β-Dioxim* (VI) anzusprechen, da die γ-Form bereits vergeben ist. Bei der Vakuumdest. liefert VI ebenfalls das Anhydrid IX, welches aber erst sekundär aus VII entstanden ist, da bei diesem Vers. auch VII isoliert wurde; es hat also Umlagerung von VI zu VII stattgefunden. Die gleiche Umlagerung erfährt VI mit konz. H_2SO_4; als Endprod. tritt hier X auf. — Das 4. stereoisomere Dioxim, das *δ-Dioxim* (VIII) entsteht bei längerem Kochen von VII mit Natronlauge. Die Verseifung von VIII führt zu einem neuen Monoxim, dem *δ-Monoxim* (IV), welches bei der Behandlung mit Hydroxylamin unter milden Bedingungen wieder in VIII übergeht.

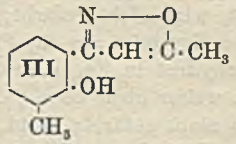
Versuche. *Oxime des 2,6-Dimethyl-3-acetochromons*: *γ-Monoxim*, $C_{13}H_{13}O_3N$ (III), aus 2,6-Dimethyl-3-acetochromon (I) u. Hydroxylaminchlorhydrat (+ Na-Acetat) in 50%ig. Essigsäure durch Kochen (5 Min.), Trennung von dem unl. α-Dioxim (vgl. weiter unten) durch Bzl., derbe, gelbe Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 100—100,5°; mit $FeCl_3$ Rotviolettfärbung; ist gegen sd. HCl äußerst beständig; wird durch 1-tägiges Stehen mit alkoh. Alkali nicht verändert; Verss. zur Beckmannschen Umlagerung waren negativ. — *α-Monoxim* (II), a) aus III durch 6-std. Kochen mit 2-n. Sodalsg. unter Rückfluß, b) aus dem α-Dioxim (V) durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad, derbe, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 157—157,5° (unter Gelbfärbung): $FeCl_3$ wird nicht gefärbt; konz. Alkalien verursachen auch in der Hitze keine Veränderung; beim Erwärmen mit konz. HCl erfolgt Verharzung, bei höherer Temp. im Druckrohr Verkohlung. — *δ-Monoxim* (IV), aus dem δ-Dioxim (VIII) durch Erhitzen mit konz. HCl im Druckrohr auf 100°, beim Verreiben mit wenig Methylalkohol scheiden sich in geringer Ausbeute intensiv gelbe Nadeln ab (F. 186—187°, vielleicht das fehlende vierte [β]-Monoxim), aus dem Filtrat krystallisiert auf Zusatz von W. das δ-Monoxim in farblosen Nadeln, F. 125,5—126°; alkoh. $FeCl_3$-Lsg. wird grün gefärbt. — *γ-Dioxim*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (VII), aus III u. Hydroxylaminchlorhydrat in alkal. Lsg. durch 1-tägiges Stehenlassen in der Kälte, Ansäuern mit Eg., farblose Blättchen aus verd. A., F. 159—159,5° (bei schnellem Erhitzen), F. 165—167° (bei langsamem Erhitzen). $FeCl_3$ wird olivgrün gefärbt; durch Na-Äthylat, Kochen mit W. oder Sodalsg., sowie durch Lösen in konz. H_2SO_4 u. Fällen mit W. erfolgt keine Veränderung; 6-std. Kochen mit 50%ig. HCl führt zu III. — *Diacetylderiv.*, $C_{17}H_{18}O_5N_2$, mit Acetylchlorid, farblose Krystalle aus A., F. 131—132°; aus der Mutterlauge wurde X erhalten. — *β-Dioxim* (VI), aus III durch 6-std. Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in 2-n. Sodalsg. (+ A.), farblose Blättchen aus A., F. 156—156,5°; $FeCl_3$ wird nicht gefärbt; Verseifung mit alkoh. HCl ergibt III. — *Diacetylderiv.*, derbe Krystalle aus A., F. 107—108°. — *α-Dioxim* (V), a) aus II u. Hydroxylaminchlorhydrat in Eg. oder alkal. Lsg., b) aus I u. Hydroxylaminchlorhydrat direkt (vgl. weiter oben beim γ-Monoxim), farbloses Pulver, F. 222—224° (Zers.); $FeCl_3$ wird nicht gefärbt; 2-std. Einw. von schmelzendem Ätzalkali bei 180° verursacht keine Veränderung, konz. HCl verursacht Verharzung, verd. HCl liefert nach 2-std. Kochen II. — *Verb.* $C_{26}H_{24}O_5N_2$, aus V durch Lösen in konz. H_2SO_4 u. 6—8-tägiges Stehenlassen im Eisschrank, farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 184—184,5°; geht beim Kochen mit verd. Säure in II über. — *δ-Dioxim* (VIII), a) aus VII durch 7-std. Kochen mit 2-n. NaOH unter Rückfluß, Absaugen vom ausgeschiedenen Anhydrid IX, Fällung mit Essigsäure, verfilzte, farblose Nadeln aus A., F. 194,5 bis 195°; $FeCl_3$ wird schmutzig grün gefärbt. — *3,4-(2',6'-Dimethylchromo)-5-methyl-2,6-oxdiazin-(4)* (Vff. schlagen für den an einen Ring kondensierten Chromonring die Bezeichnung „Chromo" vor), $C_{13}H_{12}O_2N_2$ (IX), a) aus VII durch 7-std. Kochen in 2-n. NaOH, b) aus VI durch 5-std. Kochen in alkal. Lsg., c) aus VI oder VII durch Dest. im Vakuum, verfilzte, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 88

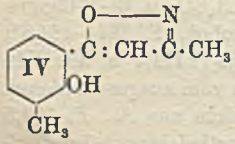
bis 88,5°. — *3,4-(2',6'-Dimethylchromo)-6-methyl-2,5-oxdiazin-(4)*, $C_{13}H_{12}O_2N_2$ (X), a) aus VII durch $3^1/_2$-std. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad, b) aus VI unter den gleichen Bedingungen, c) aus VII durch Einw. von PCl_5 in sd. äth. Lsg., filzige, farblose Nadeln aus verd. Ä., F. 144—144,5°; reagiert nicht mit Hydroxylamin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2627—36. 1925.) ZANDER.

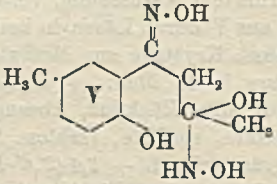
Georg Wittig und **Fritz Bangert**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chromone.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von Hydroxylamin auf *2,8-Dimethylchromon* u. *2,8-Dimethyl-4-thiochromon* in neutraler Lsg. ergab das *Oxim des 2,8-Dimethylchromons* (I); allem Anscheine nach findet primär eine Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung des Pyronringes statt (vgl. SIMONIS, Chromone, Samml. chem.-techn. Vorträge von AHRENS [1917], S. 441). In alkal. Lsg. verläuft die Oximierung dagegen anders; beim Ansäuern der noch warmen Reaktionslsg. mit verd. Mineralsäure entstand auch I; bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure dagegen fiel das *Dioxim des 2-Acetylaceto-6-methylphenols* (II) aus, das auch bei der Oximierung des 2-Acetylaceto-6-methylphenols erhalten wurde. In alkal. Lsg. ist demnach Aufspaltung des Chromonringes u. nachher Oximierung erfolgt. Bei der Einw. von h. verd. Mineralsäure auf II erfolgt Verseifung der phenylfernen Oximgruppe, unter gleichzeitigem Ringschluß entsteht I. Bei der Einw. von k. Säuren auf II entsteht neben I ein Prod. von der gleichen Zus., das auch bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf II erhalten wurde u. demnach kein Chromon sein kann. Als einzige Möglichkeit bleibt für dieses Prod. die Konst. eines *Oxyphenylisoxazols* [III (oder IV?)]. Quantitativ entsteht das Isoxazol aus II durch Erhitzen auf 160°. — Bei der alkal. Oximierung des *2,6-Dimethylchromons* erfolgte ebenfalls Ringsprengung, wobei ein labiles *Oxaminooxim* (V) erhalten wurde, welches nach dem Schmelzen bei 70—73° wieder erstarrte u. dann den F. (122°) des *Dioxims des 2-Acetylaceto-4-methylphenols* (VI) zeigte. Mit k. Säure liefert V das *Oxim des 2,6-Dimethylchromons* (VII) vom F. 184°; [das von v. AUWERS u. LÄMMERHIRT (LIEBIGS Ann. **421**. 54; C. **1920**. III. 624) erhaltene Oxim des 2,6-Dimethylchromons vom F. 151° konnte trotz veränderter Versuchsbedingungen nicht erhalten werden]. Auch VI lieferte mit h. Mineralsäuren VII, aber nicht das erwartete Oxyphenylisoxazol, das aber neben VII aus der Schmelze von VI erhalten wurde. Bei Verss., das Isoxazol aus VI durch Einw. von alkoh. NH_3 zu erhalten, entstand dagegen V; offenbar hatte sich NH_3 an die phenylabgewandte Oximgruppe angelagert (zu VIII); beim Ansäuern erfolgt dann Austausch von NH_2 gegen OH. Längeres Erhitzen von VI mit Natronlauge ergab statt des entsprechenden Oxyphenylisoxazols zwei



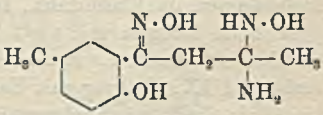


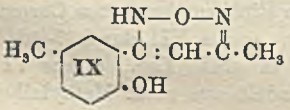


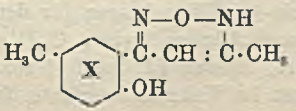




VIII







isomere Oxdiazine (IX u. X); welche von den beiden Formeln auf das eine oder das andere Isomere zutrifft, läßt sich nicht bestimmt festlegen; wahrscheinlich ist das in Soda l. Isomere X, das in Natronlauge wl. Isomere IX.

Versuche. *Dioxim des 2-Acetylaceto-6-methylphenols*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (II), a) aus 2-Acetylaceto-6-methylphenol u. Hydroxylaminchlorhydrat in alkal. Lsg., b) aus 2,8-Dimethylchromon u. Hydroxylaminchlorhydrat in alkal. Lsg., Ansäuern mit Essigsäure, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 148—149° (Zers.). — *Oxim des 2,8-Dimethylchromons*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (I), a) aus II durch Kochen mit alkoh. HCl, b) aus 2,8-Dimethyl-4-thiochromon u. Hydroxylamin (aus Hydroxylaminsulfat u. $BaCO_3$), c) aus 2,8-Dimethylchromon analog, farblose Nadeln, F. 145,5—146°. — *α-(2-Oxy-3-methylphenyl)-γ-methylisoxazol*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (III), a) aus II durch Erhitzen auf 150 bis 160° bis zum Aufhören der Gasentw., b) aus II in alkoh. Suspension durch Sättigung mit trocknem NH_3, c) aus II in methylalkoh. Lsg. durch Einw. von $^1/_2$-n. HCl, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 90,5—91°; färbt $FeCl_3$ kornblumenblau. — *2-(α-Oximido-γ-oxamino-γ-oxyacetylaceto)-4-methylphenol*, $C_{11}H_{16}O_4N_2$ (V), a) aus 2-Acetylaceto-4-methylphenol durch alkal. Oximierung, Ansäuern mit stark verd. Essig, b) aus 2,6-Dimethylchromon unter den gleichen Versuchsbedingungen, c) aus VI in alkoh. Lsg. durch Sättigung mit NH_3 u. (nach 1-tägigem Stehen) Ansäuern mit Essigsäure, farblose Nadeln, Reinigung durch Lösen in A. u. Fällen mit W., F. 70—73°, nach dem Erstarren F. 122°. — *Dioxim des 2-Acetylaceto-4-methylphenols*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (VI), aus V durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad, verfilzte, farblose Nadeln aus verd. A., F. 122—122,5° (Zers.); $FeCl_3$ wird blau gefärbt. — *Oxim des 2,6-Dimethylchromons*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (VII), aus V durch Einw. von 2-n. HCl bei gewöhnlicher Temp., farblose Krystalle aus verd. A., F. 184—185°. — *α-(2-Oxy-5-methylphenyl)-γ-methylisoxazol*, $C_{11}H_{11}O_2N$, aus VI durch Erhitzen auf 150—160° bis zum Aufhören der Gasentw., farblose Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 53—54°. — *5-(2'-Oxy-5'-methylphenyl)-3-methyl-1,2,6-isoxdiazin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (X), aus VI durch 6—7-std. Kochen mit 2-n. HCl unter Rückfluß, sättigen mit CO_2, wobei IX ausfällt, das abgesaugt wird, Filtrat ansäuern, farblose Krystalle, F. 168 bis 169° (Zers.), mit $FeCl_3$ Olivgrünfärbung. — *Dibenzoylverb.*, $C_{25}H_{20}O_4N_2$, farbloses Pulver aus verd. A., F. 123,5—124°. — *3-(2'-Oxy-5'-methylphenyl)-5-methyl-1,2,6-isoxdiazin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (IX), aus der vorigen Rk., farblose Nadeln aus A., F. 185—187° (Zers.); $FeCl_3$ wird nicht gefärbt. — *Diacetylverb.*, $C_{15}H_{16}O_4N_2$, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 155,5—156°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2636—42. 1925. Marburg, Univ.) Zander.

F. Krollpfeiffer, H. Schultze und **E. Sommermeyer**, *Über 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure.* Die von Vff. durch Alkalispaltung des 2,6-Dimethyl-3-bromthiochromanons erhaltene *2-Mercapto-5-methylbenzoesäure* (vgl. S. 97) wird auch aus der *2-Amino-5-methylbenzoesäure* (Findeklee, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3544; C. **1905**. II. 1680) über die Diazoverb. u. Sulfinsäure erhalten u. geht durch Kuppeln mit Chloressigsäure u. nachfolgende Alkalischmelze in *5-Methyloxythionaphthen* über, wodurch ihre Konstitution sichergestellt ist. Der von Arndt u. Mitarbeitern (S. 103) als 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure beschriebene, aus 2,2-Dichlor-6-methylthiochromonol mit h. W. neben 5-Methylthionaphthenchinon entstehende Stoff ist mit jener Säure nicht identisch; er gibt in Alkali mit Kaliumferricyanid nicht die Disulfidsäure, sondern etwas CO, bei Alkalischmelze 5-Methylthionaphthenchinon, enthält also mehr C-Atome (2,3,4-Triketothiochroman ?). — *3-Bromchromanon* geht bei einstd. Kochen mit Dimethylanilin oder Pyridin in *Chromon* über; Vff. folgern hieraus, daß ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der 2-ständigen H-Atome bei Bromthiochromanonen u. Bromchromanonen nicht besteht.

Darst. von *2-Mercapto-5-methylbenzoesäure* aus der Aminosäure nach Gattermann durch Diazotieren, Einw. von SO_2 u. Cu-Pulver, F. 155°, identisch mit der

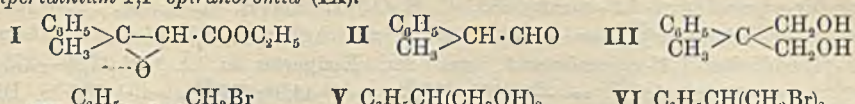
Säure aus 2,6-Dimethyl-3-bromthiochromanon. — *p-Tolylthioglykolsäure-o-carbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_4S$, aus dem vorigen (beider Herkunft) mit Chloressigsäure. Farblose Stäbchen aus W., F. 220° (Zers.). Durch Alkalischmelze B. von *5-Methyl-3-oxythionaphthen*, F. 100°, identisch mit dem nach AUWERS u. ARNDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 545; C. **1909**. I. 758) erhaltenen. Der von ARNDT beschriebene Stoff vom F. 224° gibt mit Chloressigsäure eine Kupplungssäure, die bei 226° schmilzt u. bei Alkalischmelze kein Oxythionaphthen, sondern 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2698—2701. 1925. Marburg, Behringwerke.) AR.

F. Arndt, *Über den Abbau der 2,2-Dichlorthiochromonole.* Der aus 2,2-Dichlor-6-methylthiochromonol durch h. W., neben 5-Methylthionaphthenchinon entstehende farblose Stoff ist nicht 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure, sondern enthält weniger S; wahrscheinlich liegt *2,3-Dioxy-6-methylthiochromon* vor, was auch obige Rk. erklären würde. — Auch vom Vf. wurde inzwischen festgestellt, daß *3-Bromchromanon* durch längeres Kochen mit tertiären Basen in *Chromon* übergeht. Jedoch tritt diese Rk. in der Thiochromanonreihe ungleich leichter ein, was nach Vf. auf die stärker aktivierende Wrkg. des Ring-S zurückzuführen ist (vgl. vorst. Ref.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2702. 1925. Breslau, Univ.) ARNDT.

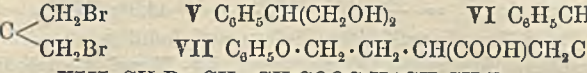
Earl L. Whitford, *Die Zersetzung von Oxalsäure durch Essigsäureanhydrid.* Der Rk. geht sehr wahrscheinlich die B. einer Molekülverb. voraus nach:
$(CO_2H)_2 + (CH_3 \cdot CO)_2O \rightleftharpoons (CO_2H)_2 \cdot (CH_3 \cdot CO)_2O \longrightarrow CO + CO_2 + 2\,CH_3 \cdot CO_2H$. Die Konz. der bei der Rk. entstehenden *Essigsäure* ist ohne erheblichen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. — Wasserfreie *Oxalsäure* wurde in mit CO_2 u. CO gesättigtem *Essigsäureanhydrid* ($Kp._{740}$ 139,4°, frei von Aceton, prakt. frei von Aldehyd) gel. u. das entwickelte Gasgemisch über Quecksilber bezw. mit CO u. CO_2 gesättigtem W. aufgefangen. Die Rk. ist erster Ordnung; $K \times 10^3$ bei 25° 12,8, bei 35° 37,5, bei 45° 110,5; Temp.-Koeffizient von 25—35° 2,93, von 35—45° 2,95. — Zusätze von *Chinolin*, *Cocain*, *Morphin*, *Alanin*, *Strychnin*, *Brucin* verhindern die Rk. infolge B. von unl. Additionsverbb. Harnstoff, Pyrrol, Anilin, Phenylhydrazin, Methylcyanid, Äthylcyanid, Propylcyanid wirken nicht merklich ein. Unreine Präparate von *Picolin*, *Lutidin*, *Kollidin* beschleunigen die Rk. sehr stark. — *Pyridin* zeigt deutliche katalyt. Wrkg.; es bildet sich ein weißer Nd. von *saurem Pyridinoxalat*, unl. oder wl. außer in W., A., CH_3OH u. Pyridin, der mit fortschreitender Rk. verschwindet. Setzt man eine 10%ig. Lsg. von Essigsäureanhydrid in Pyridin zu einer gesättigten Pyridinlsg. von Oxalsäure, so ist die entwickelte Gasmenge der Menge des zugefügten Essigsäureanhydrids proportional. Die Rk.-Geschwindigkeiten sind von der Konz. des Essigsäureanhydrids unabhängig. — *Reinigung von Pyridin.* Die Oxalate von *Picolin*, *Lutidin* u. *Kollidin* sind in Aceton l. Handelspyridin wird in eine Acetonlsg. von *Oxalsäure* eingerührt, das unl. saure Pyridinoxalat abfiltriert, mit Aceton gewaschen, bei ca. 70° getrocknet, mit feingepulvertem Kalk dest.; das Destillat durch Kochen mit BaO entwässert; man erhält Pyridin vom $Kp._{760}$ 115,2—115,3°. Wegen der voluminösen Beschaffenheit des sauren Pyridinoxalats ist das Verf. für größere Mengen unbequem, für kleinere dagegen sehr brauchbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2934—38. 1925. Madison [Wisc.] Univ.) OSTERTAG.

William Hobson Mills und **Leslie Bains**, *Symmetrische Substitutionsderivate des Trimethylendibromids und Pentamethylendibromids.* β-Phenyl-β-methylglycidsäureäthylester (I) liefert bei der Hydrolyse Hydratropaaldehyd (II) u. dieser reagiert mit Formaldehyd zu dem Glykol **III**. Das Glykoldiacetat läßt sich dann schließlich mit HBr in das *β-Phenyl-β-methyltrimethylendibromid* (*α,γ-Dibrom-β-phenyl-β-methylpropan*) (IV) überführen. Das aus Styrol mit Trioxymethylen, Eg. u. H_2SO_4 entstehende Glykol **V** liefert als Diacetat mit HBr *β-Phenyltrimethylendibromid* (*α,γ-Dibrom-β-phenylpropan*) (VI). Di-β-phenoxäthylessigsäure (VII) (vgl. BENTLEY,

HAWORTH u. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **69**. 169 [1896]) liefert mit HBr *γ-Carboäthoxypentamethylendibromid (α,ε-Dibrompentan-γ-carbonsäureäthylester)* (**VIII**) **VIII** u. Piperidin reagieren leicht miteinander unter B. von *4-Carbäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranbromid* (**IX**).

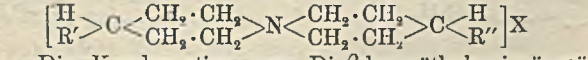


$$\mathbf{VIII}\ CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH(COOC_2H_5)CH_2CH_2Br$$



Hydratropaaldehyd kondensiert sich bei Ggw. von K_2CO_3 mit Formaldehyd zu *β-Phenyl-β-methylpropan-α,γ-diol*, $C_{10}H_{14}O_2$ (**III**), aus Bzl., F. 88°, Kp.$_{17}$ 184°, ll. in A., Ä. u. Chlf., wl. in Bzl. Mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat daraus das *Diacetat*, $C_{14}H_{18}O_4$, Kp.$_{20}$ 179°. Das Acetat liefert in Eg. mit HBr *α,γ-Dibrom-β-phenyl-β-methylpropan*, $C_{10}H_{12}Br_2$ (**IV**), Kp.$_{12}$ 143—146°. Das freie Glykol gibt in Eg. mit HBr gesättigt *α-Brom-γ-oxy-β-phenyl-β-methylpropan*, $C_{10}H_{13}OBr$, Kp.$_{15}$ 173°. Mit PCl_5 entsteht aus dem Glykol *α-Chlor-γ-oxy-β-phenyl-β-methylpropan*, $C_{10}H_{13}OCl$, Kp.$_{15}$ 117—118° (auch aus dem Glykol mit Thionylchlorid in Pyridin). Das Diacetat (s. o.) liefert in Eg. mit HBr 19 Stdn. bei 90—95° behandelt *α-Brom-γ-acetoxy-β-phenyl-β-methylpropan*, $C_{12}H_{15}O_2Br$, Kp.$_{18}$ 174—174,5°. *α,γ*-Diacetoxy-*β*-phenylpropan gibt in der Kälte mit HBr gesätt. u. 15 Stdn. bei 90° mit HBr behandelt *α,γ-Dibrom-β-phenylpropan*, $C_9H_{10}Br_2$ (**VI**), Kp.$_{14}$ 152°. Di-*β*-phenoxäthylessigsäure reagiert mit HBr zu *α,ε-Dibrompentan-γ-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{14}O_2Br_2$, Kp.$_{19}$ 166—167°. Der Ester liefert in A. mit Piperidin 48 Stdn. erhitzt u. das resultierende rote Bromid mit Pikrinsäure umgesetzt *4-Carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranpikrat*, $C_{19}H_{26}O_9N_4$, aus A., F. 130°. Mit HBr gekocht entsteht aus dem Pikrat *4-Carboxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranbromid*, $C_{11}H_{20}O_2NBr$ (**IX**), aus Eg. u. Ä., F. 289—290° (Zers.), ll. in W. *Pikrat*, $C_{17}H_{22}O_9N_4$, aus A., F. 169—170°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2502—07. 1925.) TAUBE.

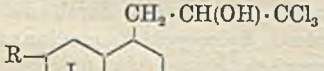
William Hobson Mills und **Ernest Henry Warren**, *Die Konfiguration des Ammoniumions.* (Vgl. vorst. Ref.) Um die Frage zu entscheiden, ob die vier nicht ionisierten Valenzen des N-Atoms ein Tetraeder oder eine Pyramide bilden, untersuchen Vff. die Spaltbarkeit des *4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranbromids* in die opt.-akt. Komponenten u. kommen bei der Spaltung zu einem positiven Resultat. Aus der Spaltbarkeit läßt sich theoret. ableiten, daß die vier Valenzen ein Tetraeder bilden. Allgemein läßt sich folgendes aussagen: Ammoniumsalze des Typus (Nabcd)X können in opt.-akt. Antipoden zerlegt werden. Ammoniumsalze des Typus (Nabcc)X sind nicht aufspaltbar. Außer Enantiomorphie ist an Ammoniumsalzen keine andere Art von Isomerie, verursacht durch die relative Stellung der Substituenten, beobachtet worden. Spirocycl. Ammoniumsalze der untenstehenden Formel sind molekular-asymmetrisch.

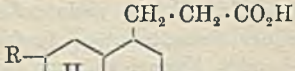


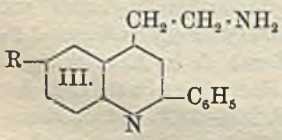
Versuche. Die Kondensation von Di-*β*-bromäthylessigsäureäthylester mit 4-Phenylpiperidin in Bzl. liefert *d,l-4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranbromid*, $C_{19}H_{28}O_2NBr$, aus A. u. Ä., F. 276—277° (Zers.), ll. in A. u. W., unl. in Ä., Bzl., reinem Essigester, Chlf. u. Aceton. Aus einer konz. wss. Lsg. des Bromids fällt NaJ das *Jodid*, $C_{19}H_{28}O_2NJ$, aus A. u. Ä., F. 209—210°, unl. in Essigester u. Chlf., swl. in W. Eine wss. Lsg. des Bromids liefert mit bromcampher-sulfosaurem Ag umgesetzt u. fraktioniert aus Aceton-Ä. u. Aceton umkrystallisiert

d-4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiran-d,α-brom-π-camphersulfonat, $C_{20}H_{43}O_6NBrS$, F. 210—212°, Sintern bei 195°. $[\alpha]^{18}_{5780} = +55,9°$; $[\alpha]^{18}_{5461} = +64,7°$. Mit NaJ fällt aus der Lsg. des aktiven Camphersulfonates *d-4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranjodid*, $C_{19}H_{28}O_2NJ$, aus A. u. Ä., F. 222—223°, $[\alpha]^{20}_{5780} = +8,9°$; $[\alpha]^{20}_{5461} = +9,7°$. Daraus mit AgBr *d-4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranbromid*, aus A., Essigester u. Ä., F. 274—275°, $[\alpha]^{20}_{5780} = +11,76°$; $[\alpha]^{20}_{5461} = +13,23°$; $[M]^{20}_{5780} = +44,9°$; $[M]^{20}_{5461} = +50,5°$. Die Mutterlaugen des d-Camphersulfonates liefern auf Jodid (s. o.) verarbeitet u. dieses mit l-bromcamphersulfosaurem Ag umgesetzt *l-4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiran-l-bromcamphersulfonat*, aus Aceton u. Ä. fraktioniert F. 210—212°, Sinterung bei 195°, $[\alpha]^{17}_{5780} = -54,25°$; $[\alpha]^{17}_{5461} = -64,1°$. Das Camphersulfonat liefert wie oben das *l-4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranjodid*, F. 222—223°, $[\alpha]^{20}_{5780} = -8,5°$; $[\alpha]^{20}_{5461} = -9,9°$. Daraus wie oben das *l-4-Phenyl-4'-carboäthoxy-bis-piperidinium-1,1'-spiranbromid*, $[\alpha]^{20}_{5780} = -11,75°$; $[\alpha]^{20}_{5461} = -13,3°$; $[\alpha]^{20}_{4359} = -22,4°$; $[M]^{20}_{5780} = -44,9°$; $[M]^{20}_{5461} = -50,8°$; $[M]^{20}_{4359} = -85,5°$. Aus den Werten +44,9°, —44,9° u. +50,5° u. —50,8° folgt, daß die Auflösung vollständig ist. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2507—14. 1925. Cambridge, Univ.) Taube.

Hanns John, *Chinolinderivate.* II. *Synthese des [β-(2-Phenyl-4-chinolyl)-äthyl]-amins und des [β-(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl)-äthyl]-amins.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1489; C. **1925**. II. 2210.) In Verss. mit **V. Großmann** wurden *4-Methyl-2-phenylchinolin* u. *4-Methyl-2-phenyl-6-methoxychinolin* mit *Chloral* zu den entsprechenden [Trichlormethyl]-äthanolen kondensiert, diese verseift, die entstehenden Acrylsäuren mit HJ + P zu den Propionsäuren reduziert, welche schließlich nach dem Verf. von Curtius zu den oben genannten Aminen abgebaut wurden. — *β-[2-Phenyl-4-chinolyl]-α-[trichlormethyl]-äthanol*, $C_{18}H_{14}ONCl_3$ (I., R = H), rhomb. Prismen (aus 96%ig. A.), F. 195°, wl. in A., noch weniger l. in Bzl., Toluol, Xylol, unl. in Ä. u. CCl_4. — *β-[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl]-α-[trichlormethyl]-äthanol*, $C_{19}H_{16}O_2NCl_3$ (I., R = CH_3O), schwach grüne Nädelchen (aus 96%ig. A.), F. 222°, ll. in Eg., wl. in A., Bzl., Toluol, Xylol, unl. in Ä. u. CCl_4. — *β-[2-Phenyl-4-chinolyl]-acrylsäure*, $C_{18}H_{13}O_2N$, prismat. Nadeln (aus 70%ig. A.), F. 201°, ll. in Bzl., Toluol, Eg., weniger l. in A. u. Aceton, unl. in CCl_4. Chlorhydrat, Nadeln, F. 210°. Sulfat, meist strahlig angeordnete Nadeln. Mit $HgCl_2$ in HCl-Lsg. Nd. kurzer Nädelchen, mit K_2CrO_4 gelbe Krystalle, mit $K_4Fe(CN)_6$ blaugrüne voluminöse Fällung, mit *J-KJ* in H_2SO_4-Lsg. rotbrauner, undeutlich krystallisierter Nd. *Pikrat*, goldgelbe Krystalle (aus A.). — *Methylester* der vorigen, $C_{10}H_{15}O_2N$, Nädelchen (aus CH_4O), F. 123°. — *β-[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl]-acrylsäure*, $C_{19}H_{15}O_3N$, intensiv gelbes Pulver, u. Mk. prismat. Nadeln (aus 96%ig. A.), F. 239°, ll. in Aceton u. Eg., wl. in A., Bzl., Toluol, unl. in CCl_4. *Chlorhydrat*, feine gelbe Nadeln. *Sulfat* zugespitzte Krystalle, meist in Drusen. Mit $HgCl_2$ aus HCl-Lsg. gelbe lanzettförmige







Krystalle. Mit K_2CrO_4 gelbe Flocken. Mit $K_4Fe(CN)_6$ gelbe Nadeln. Mit *J-KJ* in H_2SO_4-Lsg. rotbraune Nadeln. *Pikrat*, goldgelbe Stäbchen (aur A.). — *Methylester* der vorigen, $C_{20}H_{17}O_3N$, Nadeln (aus CH_4O), F. 140°. — *β-[2-Phenyl-4-chinolyl]-propionsäure*, $C_{18}H_{15}O_2N$ (H., R = H), meist zu Drusen vereinigte Würfel (aus 70%ig. A.), F. 208°, ll. in Eg., weniger l. in A. u. Aceton, noch weniger in Ä.,

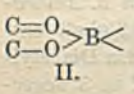
Bzl., Toluol, unl. in CCl_4. *Chlorhydrat*, Nadelbüschel, F. 189°. *Jodhydrat*, schwach gelbe Krystalle, F. 208°. *Sulfat*, Nadeln. Mit $HgCl_2$ lanzettförmige Nadeln. Mit K_2CrO_4 gelbe Krystalldrusen. Mit $K_4Fe(CN)_6$ flockiger Nd. Mit *J-KJ* Nd. aus dunklen, baumartig verzweigten Krystallen. *Pikrat*, gelbe Nadeln (aus alkoh. Lsg.). — *Methylester* der vorigen, $C_{10}H_{17}O_2N$, Nadeln, F. 63°. — *β-[2-Phenyl-6-oxy-4-chinolyl]-propionsäure*, $C_{18}H_{15}O_3N$ (II., R = OH), gelbes Pulver tesseraler Kryställchen (aus 96%ig. A.), F. 245°, ll. in Eg., weniger l. in A., Bzl., Toluol, unl. in CCl_4. *Chlorhydrat*, strahlig angeordnete Nadeln, F. 160°. *Jodhydrat*, kurze, feine Krystalle. *Sulfat*, dünne Nadeln. Mit $HgCl_2$ Nd. meist sternförmig geordneter Nadeln. Mit K_2CrO_4 gelbe Prismen. Mit $K_4Fe(CN)_6$ fächerförmig geordnete Kryställchen. Mit *J-KJ* dunkle, verfilzte Nadeln. *Pikrat*, zu Drusen vereinigte Nadeln (aus A.). — *Methylester* der vorigen, $C_{20}H_{19}O_3N$, kurze Nadeln, F. 100°.

β-[2-Phenyl-4-chinolyl]-propionsäurehydrazid, $C_{18}H_{17}ON_3$, Spieße (aus A.), F. 158°. *Chlorhydrat*, Nadeln, mäßig l. in verd. HCl. — *β-[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl]-propionsäurehydrazid*, $C_{19}H_{19}O_2N_3$, schwach gelbe Nadeln (aus 75%ig. A.), F. 116°. — *β-[2-Phenyl-4-chinolyl]-propionsäureazid*, braun, klebrig. — *β-[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl]-propionsäureazid*, hart, körnig, schwach gelb. — *[β-(2-Phenyl-4-chinolyl)-äthyl]-urethan*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$, kurze, rhomb. Krystalle (aus Bzl.) oder dünne Nadeln (aus CCl_4), F. 72°, ll. in A. — *[Bis-β-(2-phenyl-4-chinolyl)-äthyl]-harnstoff*, $C_{35}H_{30}ON_4$, aus dem Azid durch Kochen mit W., prismat. Krystalle (aus 70%ig. A.), F. 175°, ll. in W., A., Bzl., CCl_4. — *[β-(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl)-äthyl]-urethan*, $C_{21}H_{22}O_3N_2$, Nadeln (aus 75%ig. A.), F. 125°, ll. in A., Aceton, CCl_4, wl. in Ä. u. Bzl. — *[β-(2-Phenyl-4-chinolyl)-äthyl]-amin* (III., R = H), hellbraunes Öl, bei +4° farblose Krystalle, bei Liegen an Luft oder im Vakuum dunkel, sll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. *Dichlorhydrat*, $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$, Nadelbüschel (aus absol. A.), F. 158°. *Pt-Salz*, $C_{17}H_{18}N_2Cl_6Pt$, gelbe prismat. Krystalle, bei 270° nicht geschm. *Pikrat*, gelbe Krystalldrusen (aus Ä.). Mit $HgCl_2$ gelber Nd., mit K_2CrO_4 Drusen gelber Nadeln, mit $K_4Fe(CN)_6$ voluminöser Nd. — *[β-(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl)-äthyl]-amin*, $C_{18}H_{18}ON_2$ (III., R = OCH_3), Nadeln, F. 54°. *Dichlorhydrat*, $C_{18}H_{20}ON_2Cl_2$, schwach gelbe Nadeln, F. 209°. *Sulfat*, prismat. Krystalle. *Pt-Salz*, $C_{18}H_{20}ON_2Cl_6Pt$, intensiv gelbes, krystallin. Pulver (aus verd. HCl). *Pikrat*, goldgelbe, lanzettförmige Blättchen (aus A.). Mit $HgCl_2$ weißer, flockiger Nd., mit K_2CrO_4 gelbe Nadeln, mit $K_4Fe(CN)_6$ blaue Prismen, mit *J-KJ* stäbchenförmige Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2799—2805. 1925. Prag, Dtsch. Hygien. Inst.) SPIEGEL.

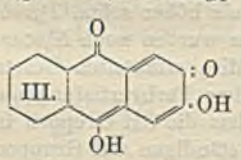
Otto Dimroth, *Boressigsäureanhydrid als Reagens.* II. (I. vgl. DIMROTH u. FAUST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 3020; C. **1922.** I. 335.) Das *Boressigsäureanhydrid* hat sich weiterhin als ein vielfach verwendbares u. zu Konst.-Bestst. geeignetes Reagens erwiesen. Jedoch hat Vf. es niemals in Form des von PICTET u. GELEZNOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 2219 [1903]) beschriebenen Bortriacetats, $B(O \cdot COCH_3)_3$, vom F. 121°, sondern stets als höher schm. *Pyroboracetat* (I.) erhalten. — In der Gruppe der *Oxyanthrachinone* wurden noch *Hystazarin* u. *Anthragallol* untersucht, welche sich der in der 1. Mitt. ermittelten Gesetzmäßigkeit entsprechend verhalten. Ersteres liefert mit I. ohne Farbvertiefung nur das Diacetylderiv., letzteres einen Monoboressigester, in dem die OH-Gruppen in 2 u. 3 acetyliert sind. Obwohl sonst Verbb. mit zwei o-ständigen OH-Gruppen, z. B. Brenzcatechin, große Neigung zur B. von Komplexen besitzen, ist dies bei genannten Oxyanthrachinonen unter den hier gewählten Bedingungen nicht der Fall. Auch lassen die Verss. von neuem erkennen, daß zu den CO-Gruppen m- oder p-ständige OH-Gruppen nicht zur B. von Komplexen II. befähigt sind. Eine theoret. denkbare tautomere Umlagerung, z. B. des Hystazarins in III., tritt unter den gegebenen Bedingungen nicht ein. — *Aminoanthrachinone* verhalten sich gegenüber I. den Oxyanthrachinonen durchaus analog, indem α-ständige NH_2-Gruppen Boressigester

(z. B. IV., Ac = $COCH_3$) liefern, β-ständige lediglich acetyliert werden (vgl. auch BRASS u. ZIEGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 755; C. **1925.** I. 2691). In den N-Boressigestern haftet der $B(O \cdot Ac)_2$-Rest viel lockerer als in den O-Boressigestern u. wird von sd. Acetanhydrid abgespalten. Aus demselben Grunde läßt sich der Boressigester des *1,8-Diaminoanthrachinons*, dessen B. an der blauen Farbrk. ersichtlich ist, nicht isolieren, indem an seiner Stelle immer das Diacetaminochinon erhalten wird. Besonders deutlich zeigt sich die Neigung von I., lieber mit OH als mit NH_2 zu reagieren, am Verh. des *1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinons*, denn dieses liefert den Diboressigester V. — In der Gruppe der *Oxyxanthone* reagiert nur ein zur CO-Gruppe o-ständiges OH mit I. (vgl. Formel VI.), während *2-* u. *4-Oxyxanthon* nicht einmal eine Farbrk. geben, sondern acetyliert werden. Daraus folgt, daß der Brücken-O zur Komplexbildung nicht befähigt ist, u. weiter, daß I. als Reagens zur Erkennung von Nebenvalenzunterschieden dienen kann. — Bemerkenswert in dieser Hinsicht ist die Stabilität des vom *8-Oxychinolin* gebildeten Boressigesters VII., der von sd. Acetanhydrid nicht zerlegt u. von k. W. sehr langsam hydrolysiert wird. — *2-* u. *3-Oxy-*, *2-* u. *4-Aminophenanthrenchinon* geben mit I. weder einen Boressigester noch eine Farbrk., sondern werden acetyliert. Eine theoret. denkbare tautomere Umlagerung tritt demnach bei keiner dieser Verbb. ein. Dagegen liefern *1,4-Dioxy-* u. *1-Oxy-4-aminophenanthrenchinon* (BRASS u. STADLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 128; C. **1924.** I. 1029) Boressigester. Negativ verhält sich das von BRASS, FERBER u. STADLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 121; C. **1924.** I. 1028) dargestellte *3-Oxy-2-aminophenanthrenchinon*, dessen Konst. damit endgültig festgestellt ist. — Bzgl. des Verh. der *Oxynaphthochinone* vgl. nachst. Ref. — Die Anwendbarkeit von I. als Reagens ist nicht auf Oxychinone beschränkt. *o-Oxyacetophenon* u. *Salicylaldehyd* geben tiefgelbe Färbungen mit Fluorescenz, nicht jedoch die m- u. p-Isomeren. Auch *2,3,4-Trioxybenzophenon* liefert einen Boressigester. *Aceto-* u. *Benzonaphthole* bilden, wenn sich OH u. CO·R in o zueinander befinden, Boressigester von n. Zus., andernfalls wird das OH acetyliert. Auch mit *o-Nitrophenol*, dagegen nicht mit den Isomeren, reagiert I. unter Farbvertiefung nach orange, doch wurde der Ester noch nicht isoliert. — Von den bisher besprochenen Beispielen abweichend ist das Verh. der *aromat. o-Oxysäuren*, welche mit I. keine Farbrkk., sondern weiße Verbb. geben; nur die *2-Oxy-3-naphthoesäure*, die sich auch sonst abnorm verhält, gibt eine citronengelbe Verb. *m-* u. *p-Oxybenzoesäure* werden wieder nur acetyliert. Genannte Verbb. unterscheiden sich auch in ihrer Zus. von den bisherigen, denn das Verhältnis Oxysäure : Borsäure : Essigsäure ist in ihnen nicht 1 : 1 : 2, sondern 1 : 1 : 1. Eingehend wurde bis jetzt nur die Verb. der *Salicylsäure* untersucht, doch ließen analyt. Schwierigkeiten noch

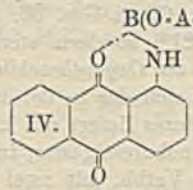
I. $(CH_3CO \cdot O)_2B \cdot O \cdot B(O \cdot COCH_3)_2$



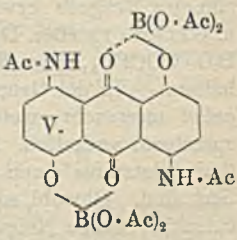
II.



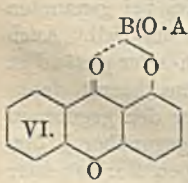
III.



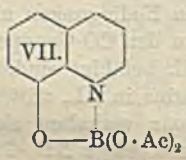
IV.



V.



VI.



VII.

VIII. $C_6H_4 < \begin{matrix} CO-O \\ O-B \cdot O \cdot COCH_3 \end{matrix}$

IX.

$$\begin{matrix} CH_3CO \cdot O \\ HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \end{matrix} > B \cdot O \cdot B < \begin{matrix} O \cdot COCH_3 \\ O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$$

nicht sicher zwischen den Formeln VIII. u. IX. entscheiden. Die Verb. ist leicht in die bisher nur in Form ihrer Salze (vgl. ROSENHEIM u. VERMEHREN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1337; C. **1924**. II. 2015) bekannte *Bordisalicylsäure* (X.) überführbar, die aber auch bequem direkt aus Salicylsäure u. I. dargestellt werden kann.

X. $\left[\left(C_6H_4<\begin{smallmatrix}O\\CO_2\end{smallmatrix}\right)_2B\right]H$

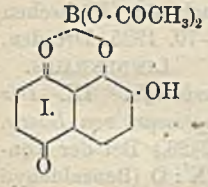
(Mit **R. Schweizer, R. Ruchti, K. Sagstetter, J. Hetzer, H. Bernzott, C. Bamberger** u. **O. Rebmann.**) *Pyroboracetat*, $C_6H_{12}O_9B_2$ (I.). Durch langsames Eintragen von Borsäure in w. Acetanhydrid, Krystalle unter Luftabschluß absaugen, mit absol. Ä. waschen u. in der Trichterzentrifuge ausschleudern. Glasklare Blättchen oder Prismen, bei Ausschluß von Feuchtigkeit haltbar, im zugeschmolzenen Röhrchen F. 150—152° bei raschem Erhitzen (Schmelze wird bei längerem Erhitzen gelb u. fluoresciert), fast unl. in Ä., PAc., CCl_4, CS_2, l. in w. Bzl., Essigester, Äthylenbromid, Nitrobenzol. — *Metaboracetat*, $O:B\cdot O\cdot COCH_3$. Durch langsames Erhitzen von I. im Vakuum auf 150—156° unter Abgabe von Acetanhydrid. Harte, spröde M., wl. in Ä., Chlf., leichter in Essigester. Wird von W. in Borsäure u. Essigsäure gespalten, von Acetanhydrid in I. zurückverwandelt. — *2,3-Diacetylanthragallolboressigester*, $C_{22}H_{17}O_{11}B$. Anthragallol gibt mit I. in k. Acetanhydrid olivgrüne Färbung, nach kurzem Kochen orangefarbene Krystalle, die von k. W. in Borsäure, Essigsäure u. die folgende Verb. gespalten werden. Analyt. Best. sämtlicher Verbb. wie in der 1. Mitt. angegeben. — *2,3-Diacetylanthragallol*, $C_{18}H_{12}O_7$. Auch durch partielle Acetylierung von Anthragallol erhältlich. Dunkelgelbe Blättchen aus Eg., F. 214° (dagegen 223—224° nach KUBOTA u. PERKIN, S. 655). Die Lösung in Chlf., mit Na_2HPO_4-Lsg. geschüttelt, darf letztere kaum färben. Die Lsg. in Acetanhydrid färbt sich mit I. orange u. zeigt dann — wie die des 1-Oxyanthrachinons — keine charakterist. Banden, sondern allgemeine Absorption vom Violett aus. — *1-Aminoanthrachinonboressigester*, $C_{18}H_{14}O_6NB$ (IV.). Färbung des k. Gemisches rotviolett, schwach erwärmen. Tiefviolette Tafeln aus Acetanhydrid + etwas I. Gibt mit sd. Acetanhydrid 1-Acetaminoanthrachinon. — *1-Aminoanthrachinonmetaborsäureester*, $C_{14}H_8O_3NB$. Aus IV. im Xylolbad im Vakuum. Rotviolett. — *1,4-Diaminoanthrachinondiboressigester*, $C_{22}H_{20}O_{10}N_2B_2$. Gemisch k. violett mit roter Fluorescenz, w. blau. Tiefviolette Prismen. Die Acetyle haften viel fester als bei IV. — *1,5-Diaminoanthrachinondiboressigester*, $C_{22}H_{20}O_{10}N_2B_2$. K. Gemisch indigblau. Braunviolette Prismen. — *1-Oxy-4-aminoanthrachinondiboressigester* (BRASS u. ZIEGLER, l. c.). Gemisch k. blauviolett, w. blaustichig rot. Lsg. in Acetanhydrid fluoresciert rot u. zeigt zwei Absorptionsstreifen bei 545 u. 590 $\mu\mu$. — *1,5-Dioxy-4,8-diacetaminoanthrachinondiboressigester*, $C_{26}H_{24}O_{14}N_2B_2$ (V.). K. u. w. Gemisch grünblau. Braune Prismen aus Acetanhydrid + etwas I. — *4,8-Diacetaminoanthrarufin*, $C_{18}H_{14}O_6N_2$. Aus V. mit W. F. über 270°. Die carminrote Lsg. in Chlf. gibt an verd. KOH die gesamte Substanz ab; demnach stehen die Acetyle am N. — *1-Oxyxanthonboressigester*, $C_{17}H_{13}O_7B$ (VI.), tiefgelbe Tafeln. — *4-Acetoxyxanthon*, F. 145°. — *8-Acetoxy-1-oxyxanthonboressigester*, $C_{19}H_{15}O_9B$, citronengelbe Prismen. Gibt mit sd. W. 1,8-Dioxyxanthon zurück. — Die Färbung mit *1,4-Dioxyphenanthrenchinon* ist k. blaugrün, w. grünbraun. Der krystallisierte Boressigester gibt mit W. das Monoacetylderiv. der Ausgangssubstanz. — *1-Oxy-4-acetaminophenanthrenchinonboressigester*, $C_{20}H_{16}O_8NB$. Gemisch k. dunkelgrün, w. grünschwarz. Dunkle Krystalle. Gibt mit W. das Oxyacetaminochinon.

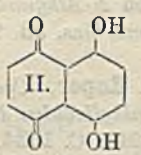
Alizaringelb A (*2,3,4-Trioxybenzophenon*) gibt in der Kälte einen voluminösen orangeroten Nd., wahrscheinlich den *2-Boressigester*. Beim Stehen oder kurzen Erwärmen entsteht eine gelbe Lsg. seines ll. *3,4-Diacetylderiv.*, aus der W. das *2-Oxy-3,4-diacetoxybenzophenon*, Krystalle aus verd. A. oder Aceton, F. 119°, ausfällt. — *2-Aceto-1-naphtholboressigester*, $C_{16}H_{15}O_6B$. Gemisch nach zweitägigem Stehen braunrot mit grüner Fluorescenz. Honiggelbe, grün fluorescierende Prismen.

— *1-Aceto-2-naphtholboressigester*, $C_{16}H_{15}O_6B$, orangegelbe Oktaeder. — *3-Aceto-2-naphtholboressigester*, $C_{16}H_{15}O_6B$, orangefarbige Krystalle. — *2-Benzo-1-naphtholboressigester*, $C_{21}H_{17}O_6B$, hellorangefarbige Prismen. — *2,4-Diaceto-1-naphtholboressigester*, $C_{18}H_{17}O_7B$, schmutziggelbe Tafeln aus der rotbraunen Lsg. — *2-Aceto-1,8-dioxynaphthalin-1-boressigester*, $C_{16}H_{15}O_7B$. Kurz erwärmtes Gemisch rotbraun mit gelber Fluorescenz, in Kältemischung ziegelrote Würfel. Bei längerem Stehen wird das Gemisch grünbraun mit starker grüner Fluorescenz, u. die Hydrolyse des gebildeten Boressigesters liefert *8-Acetoxy-2-aceto-1-naphthol*, $C_{14}H_{12}O_4$, blaßgrünliche Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 168—169°. Entsteht auch aus 2-Aceto-1,8-dioxynaphthalin mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat oder mit Acetanhydrid + konz. H_2SO_4 bei 0°, während sich unter letzteren Bedingungen bei Zimmertemp. das *Diacetylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_5$, bildet, schwach grünstichige Rauten aus Bzl., F. 146°. — *8-Acetoxy-2-aceto-1-naphtholboressigester*, $C_{18}H_{17}O_8B$. Sowohl aus dem Mono- wie aus dem Diacetylderiv. (unter Verdrängung eines Acetyls). Schillernd grüngelbe Blättchen aus der tief gefärbten, grün fluorescierenden Lsg. — *8-Acetoxychinolin*, $C_{11}H_9O_2N$. Aus 8-Oxychinolin u. Acetanhydrid (Wasserbad, $^1/_2$ Stde.). Mit Eiswasser erhält man rhomb. Krystalle eines *Hydrats*, die im Exsiccator zur wasserfreien, zunächst öligen Verb. zerfließen. Das Öl erstarrte gelegentlich u. lieferte dann Krystalle aus PAe., F. 55,5—56,5°. Sowohl das Hydrat wie die wasserfreie Verb. lösen sich in Eg. oder 50%ig. Essigsäure von 30° spielend u. geben bei 0° quadrat. Blättchen der Zus. $C_{11}H_9O_2N$, $C_2H_4O_2$, F. 59—60°, die im Exsiccator die $C_2H_4O_2$ verlieren u. durch Lösen in w. W. in das Hydrat übergehen. — *Salicylboracetat*, $C_9H_7O_5B$ (VIII.) oder *Salicylpyroboracetat*, $C_{18}H_{16}O_{11}B_2$ (IX.). Glasklare, fast unl. Prismen nach kurzem gelinden Erwärmen des Gemisches, unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Acetanhydrid u. Ä. waschen, Ä. über P_2O_5 entfernen. Zur Analyse wird eine Probe mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ auf dem Wasserbad erhitzt, um die Borsalicylsäure zu hydrolysieren, nach Abkühlen u. Zusatz von Mannit + Phenolphthalein zurücktitriert; ergibt Salicylsäure + Borsäure + Essigsäure. Bei einer zweiten, zunächst ebenso behandelten Probe wird ohne Mannit mit Thymolblau als Indicator zurücktitriert; ergibt Salicylsäure + Essigsäure. In einer dritten Probe wird durch Abdampfen der Borsäure u. Essigsäure mit CH_3OH die Salicylsäure allein bestimmt. — *Bordisalicylsäure*, $C_{14}H_9O_6B$ (X.). 1. Durch Erwärmen des vorigen mit Eg. + wenig W., mit Ä. waschen. 2. Besser aus 6 g Salicylsäure in absol. Ä. + 2 g I., nach fast erfolgter Lsg. schnell filtrieren. Rhomb. Blättchen, zers. sich beim Erhitzen ohne F., ll. in CH_3OH, wl. in Ä., Bzl., Chlf., Acetanhydrid. Wird von W. in die Komponenten zerlegt. Bei der Darst. in Bzl. erhält man die Verb. mit Krystallbenzol. (Liebigs Ann. **446**. 97—122. 1925.) Lindenbaum.

Otto Dimroth und **Fritz Ruck**, *Die Konstitution des Naphthazarins.* Das Pyroboracetat (vorst. Ref.) hat sich auch in der Gruppe der *Oxynaphthochinone* als wertvolles Reagens erwiesen. *2-* u. *5-Oxy-1,4-naphthochinon* (Juglon) geben eine orangefarbige bezw. rote Lsg. *Naphthazarin*, unbestritten als *5,6-Dioxy-1,4-naphthochinon* (Analogon des Alizarins) aufgefaßt, sollte wie Alizarin einen Monoboressigester (I.) bezw. dessen Acetylderiv. liefern. In Wirklichkeit erhält man schon in der Kälte eine blaurote, intensiv gelbrot fluorescierende Lsg., die sich beim Erwärmen ebensowenig ändert wie die des Chinizarins u. beim Erkalten einen *Diboressigester* ausscheidet. Dieses Verh. ist nur mit der Formel eines *5,8-Dioxy-1,4-naphthochinons* (II.) für das Naphthazarin vereinbar. Die bisherige Annahme seiner Konst. beruhte einerseits auf der Fähigkeit zur Beizenfärbung, einem heute nicht mehr stichhaltigen Argument, da viele Beizenfarbstoffe der Regel von Liebermann-Kostanecki nicht entsprechen, andererseits auf der Darst. des Naphthazarins aus dem vermeintlichen 1,2,5,8-Tetranitronaphthalin (δ) durch Will (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2234 [1895]). Die Konst. der letzteren Verb. schien gesichert, da

sie durch Nitrieren sowohl des 1,4,5- wie des 1,2,5-Trinitronaphthalins (γ bezw. δ) erhalten worden war. Vff. haben nun festgestellt, daß das 1,2,5-Trinitronaphthalin nicht existiert, womit die Beweisführung Wills in sich zusammenfällt. Die einzige Muttersubstanz des δ-Tetranitronaphthalins ist das 1,4,5-Trinitronaphthalin, u. in ersterem stehen die NO_2-Gruppen in 1,4,5,8. — Für Formel II. spricht auch der opt. Befund. Zwar zeigen die Spektren der Alkalisalze von Alizarin, Chinizarin u. II. keine großen Verschiedenheiten, aber schon in konz. H_2SO_4 gleicht das Spektrum von II. durchaus dem des Chinizarins, indem die Hauptstreifen fast zusammenfallen. Noch deutlicher unterscheiden sich die Lsgg., die man durch kurzes Erwärmen mit Pyroboracetat in Acetanhydrid erhält. Diejenigen von 1-Oxyanthrachinon, Alizarin u. Juglon sind orangefarbig, fluorescieren schwach u. zeigen allgemeine Absorption vom Violett aus; diejenigen von Chinizarin, Anthrarufin u. II. sind rosenrot bezw. blaurot, fluorescieren stark u. zeigen zwei scharfe Absorptionsstreifen. — Das wahre Naphthazarin (5,6-Dioxy-1,4-naphthochinon) ist also noch unbekannt.





Versuche. *Naphthazarindiboressigester*, $C_{18}H_{16}O_{12}B_2$. Aus gleichen Mengen der Komponenten in Acetanhydrid bei 50 bis 60° (einige Min.). Ziegelrote, grünlich metallglänzende Prismen. Titration von Essigsäure + Borsäure wie gewöhnlich. Best. der Borsäure durch Dest. mit CH_3OH, Destillat (enthält Essigsäure) in Lauge auffangen, mit HCl ansäuern, mit $Ba(OH)_2$ neutralisieren (Neutralrot), nach Zusatz von Mannit u. Phenolphthalein titrieren. — *1,4,5-Trinitronaphthalin* (γ). Zu 50 g 1,5-Dinitronaphthalin + 500 g HNO_3 (D. 1,45) gibt man langsam 800 g konz. H_2SO_4. Aus h. Bzl. oder Eg. rhomb. Tafeln, F. 148—149°, aus k. Bzl. rechtwinklige Tafeln mit Krystallbenzol. — *1,4,5,8-Tetranitronaphthalin* (δ). Durch Nitrieren des vorigen nach Will (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 376 [1895]). Trennung vom 1,4,5,7-Isomeren (γ) mit Aceton, in dem die δ-Verb. unl. ist. Aus Nitrobenzol, F. unscharf 340—345°. — Aus 1,5-Dinitronaphthalin u. h. HNO_3 soll nach Will 1,2,5-Trinitronaphthalin (δ) vom F. 112—113° neben 1,3,5-Trinitronaphthalin (α) entstehen. Vff. haben zur besseren Trennung das Rohprod. in sd. Chlf. mit 1 Mol. β-Naphthol versetzt. Beim Erkalten fällt *1,3,5-Trinitronaphthalin-β-naphthol*, $C_{10}H_5O_6N_3, C_{10}H_8O$, aus, orangerote Prismen oder Platten aus Bzl., Chlf., Ameisensäure oder Eg., F. 146 bis 148°. Daraus mit CH_3OH reines *1,3,5-Trinitronaphthalin*, F. 119,5°. Aus der Chlf.-Mutterlauge der Naphtholverb. erhält man nach Einengen u. Entfernen des Naphthols mit $^1/_{10}$-n. NaOH ein Gemisch, aus dem sich mit β-Naphthol in Bzl. noch etwas α-Trinitroverb. abscheiden läßt. Die Bzl.-Mutterlauge liefert drei Substanzen: hauptsächlich γ-Trinitronaphthalin, wenig eines anderen *Trinitronaphthalins*, Tafeln aus Ameisensäure, F. 136—137°, das bei weiterem Nitrieren kein δ-Tetranitronaphthalin gibt, u. sehr wenig einer nicht untersuchten Verb. vom F. 210°. Eine Substanz vom F. 112—113° wurde nicht gefunden, doch liefert ein Gemisch etwa gleicher Teile α- u. γ-Trinitronaphthalin aus Ameisensäure einheitlich aussehende Prismen, F. 110—112°. (Liebigs Ann. **446**. 123—31. 1925. Würzburg, Univ.) Li.

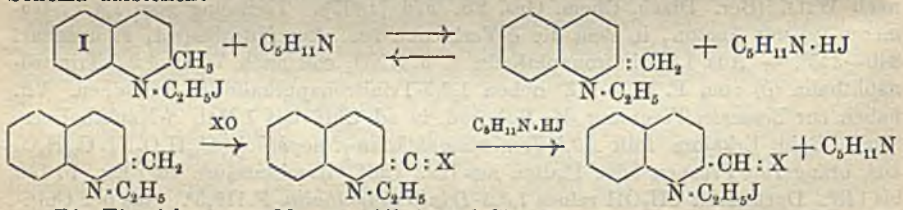
W. König und **R. Buchheim**, *Zur Frage der Existenz der einfachsten monomeren Dihydrochinoline.* Vff. bestätigen die von Meisenheimer u. Stotz (S. 943) ausgesprochenen Zweifel bzgl. der „1,2-Dihydrochinoline" von Räth u. erbringen für das einfachste monomere „*Dihydrochinolin*" den experimentellen Beweis. Die nach Räth in derselben Menge u. von dem angegebenen Kp. (ca. 225—230°) erhaltene Substanz gibt mit HNO_2 nur sehr wenig nitrosaminartige, verharzende Prodd. u. besteht hauptsächlich aus einem diazotierbaren, also primären aromat.

Amin (weiterer Nachweis mittels 1,2-Naphthochinon-4-sulfonat, sowie BrCN-Pyridin). Dasselbe konnte als *Benzoylderiv.* der Zus. $C_{16}H_{17}ON$, F. 179°, isoliert werden. Die aus letzterem abgeschiedene Base $C_9H_{13}N$ besaß Kp. 224—226°, $D.^{20}_4$ 0,96251, n_D^{20} = 1,5491, M_D = 44,62 (ber. für primäres Amin 44,473, für Dihydrochinolin 43,10). Es kann sich nur um *2-Methyl-4-äthylanilin* (Kp. 229°) handeln, womit auch der F. 105° des von Vff. dargestellten *Acetylderiv.* der Räthschen Base bestens im Einklang steht. Die Bedingungen, unter denen dieses Amin n. Weise dargestellt wird (aus o-Toluidin + nascierendem Äthylhalogenid bei hoher Temp. unter Druck), sind bei der Räthschen Rk. gegeben. Zuerst wird folgende Umsetzung eintreten:

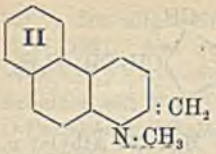
$$2\,CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + Hal\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + HHal + 2\,C_2H_5\cdot OH.$$

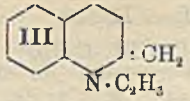
Darauf wird ein drittes Mol. o-Toluidin in N-Äthyl-o-toluidin übergeführt u. letzteres bei der hohen Temp. in 2-Methyl-4-äthylanilin umgelagert. Geringe Mengen sekundäres Amin können der Umlagerung entgehen u. die schwache Nitrosaminrk. verursachen. — Monomeres Dihydrochinolin ist also einstweilen aus der Literatur zu streichen. — Die Gewinnung von *N-Äthylindol* nach der Räthschen Vorschrift gelang Vff. nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2868—70. 1925. Dresden, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

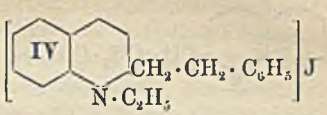
William Hobson Mills und **Richard Raper**, *Cyaninfarbstoffe.* IX. *Der Mechanismus der Kondensation von Chinaldinalkyljodiden bei Gegenwart von Basen.* (VIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 1913; C. **1924**. II. 2483.) Bei der Kondensation von Chinaldinjodäthylat u. Verbb. mit der Gruppe X : O (Benzaldehyd oder Nitrosodimethylanilin) bei Ggw. von Piperidin verläuft die Rk. in der Weise, daß das Piperidin mit der quaternären Base Piperidinhydrojodid u. die entsprechende Methylenbase liefert. Diese kondensiert sich mit der X : O Gruppe zu einem intermediären, bas. Prod., welches mit dem gebildeten Piperidinhydrojodid das endgültige quaternäre Salz u. freies Piperidin bildet. Die Rk. läßt sich durch folgendes Schema darstellen:

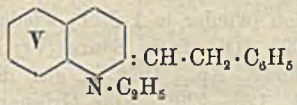


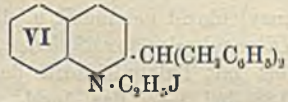
Die Einwirkungsprodd. von Alkali auf Chinaldinalkyljodide lassen sich nicht analyt. rein herstellen, doch läßt sich zeigen, daß sie Methylenbasen darstellen. Es läßt sich jedoch die analoge, krystallin. Methylenbase (II) aus β-Naphthochinaldinjodmethylat herstellen. Nach Robinson (Journ. Chem. Soc. London **109**. 1038; C. **1917**. I. 227) müßte die Methylenbase III mit Benzyljodid Verb. IV liefern, in der der Benzylrest nicht am N, sondern am 3-C-Atom haftet. Es zeigt sich jedoch, daß III u. IV weiter unter B. von V reagieren u. V dann schließlich nach Robinsons' Schema *Dibenzylchinaldinjodäthylat* (VI) gibt. Analog läßt sich auch *Benzylchinaldinjodäthylat* (VII) herstellen. Die oben erwähnten, instabilen Methylenbasen aus Chinaldinjodäthylat reagieren mit Dimethylaminobenzaldehyd in alkoh. Lsg. ohne bas. Katalysator zu der instabilen, intermediären Verb. VIII, welche jedoch mit HJ leicht das *Dimethylaminostyrylchinolinjodäthylat* (IX) liefert. Ferner läßt sich aus der erwähnten Methylenbase mit Formaldehyd u. p-Toluchinaldinjodäthylat das as. monosubstituierte Pinacyanol, das *6-Methyl-1,1'-diäthyl-2,2'-carbocyaninjodid* (X) herstellen, analog mit β-Naphthochinaldinbromäthylat das as. Carbocyanin XI.

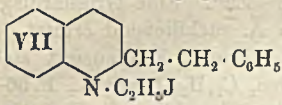


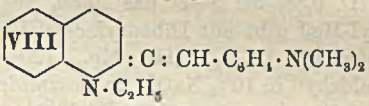


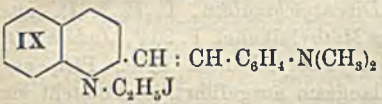


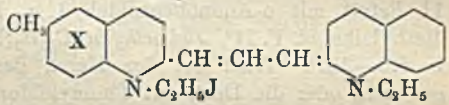


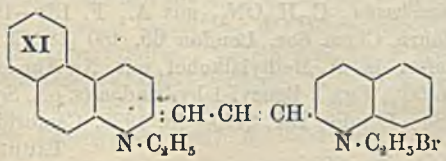






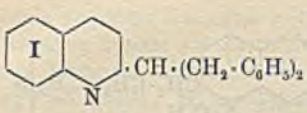


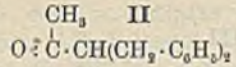


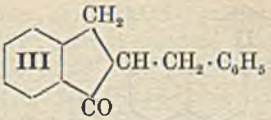


Versuche. β-Naphthochinaldinjodmethylat liefert mit 1—2% NaOH *1-Methyl-2-methylen-1,2-dihydro-β-naphthochinolin*, $C_{15}H_{13}N$ (II), aus A. Zers. unter Schwärzung von 80° an. Die Methylenbase aus β-Naphthochinaldinjodäthylat kondensiert sich mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zu einer *Verb.* $C_{25}H_{24}N_2$, eosinfarbiges Pulver, ll. in Chlf. u. Bzl. Analog aus β-Naphthochinaldinjodmethylat die *Verb.* $C_{24}H_{22}N_2$. Die erstere gibt mit HJ in alkoh. Lsg. leicht *p-Dimethylaminobenzyliden-β-naphthochinaldinjodäthylat*, $C_{25}H_{25}N_2J$, F. 231—235° (Zers.). Die Verb. entsteht auch aus β-Naphthochinaldinjodäthylat, Dimethylaminobenzaldehyd u. Piperidin beim Kochen in alkoh. Lsg. Analog auch *Dimethylaminobenzylidenchinaldinjodäthylat*, F. 247—248° (IX). Die Methylenbase aus Chinaldinjodäthylat liefert 30 Min. mit Benzyljodid in Bzl. erhitzt neben wenig i-Cyanin *Dibenzylchinaldinjodäthylat*, $C_{26}H_{26}NJ$ (VI), aus Methylalkohol, F. 214—216°. Chinaldinjodäthylat kondensiert sich mit Benzaldehyd u. Piperidin zu *Benzylidenchinaldinjodäthylat*, F. 227,5 bis 228°. Durch Red. mit HJ u. P daraus *Benzylchinaldinjodäthylat*, $C_{19}H_{20}NJ$ (VII), aus Methylalkohol, F. 172—173°. Die Methylenbase des Chinaldinjodäthylats liefert 20 Min. mit p-Toluchinaldinjodäthylat u. 37% Formaldehyd in alkoh. Lsg. gekocht *6-Methyl-1,1'-diäthylcarbocyaninjodid*, $C_{28}H_{27}N_2J$ (X), läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren, sensibilisiert Bromgelatineplatten bei λ 6950, bei mäßiger Belichtung Maxima bei λ 6400 u. λ 5500. Analog entsteht mit β-Naphthochinaldinbromäthylat u. 40% Formaldehyd *5,6-Benzo-1,1'-diäthylcarbocyaninbromid*, $C_{29}H_{27}N_2Br$, aus Methylalkohol mit 1 CH_3OH, Nadeln mit grünem Metallglanz, alkoh. Lsg. blau. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2466—75. 1925.) TAUBE.

William Hobson Mills und **Arnold Thomas Akers**, *Dibenzylchinaldin*. Um die Konst. des im vorst. Ref. beschriebenen Dibenzylchinaldinjodäthylats sicher zu stellen, haben Vff. das *Dibenzylchinaldin* (I) synthet. aus o-Aminobenzaldehyd u. *Dibenzylaceton* (II) hergestellt. II entsteht aus Dibenzylacetamid mit einem Überschuß an Methyl-MgJ. Das so synthet. hergestellte Dibenzylchinaldinjodäthylat erwies sich mit dem vorher (l. c.) beschriebenen als ident. Ferner fanden Vff., daß Dibenzylacetylchlorid beim Erwärmen äußerst leicht HCl verliert u. *Benzylhydrindon* (III) liefert. Der Beweis der Konst. der Verb. konnte durch Synthetisierung der Verb. (aus Benzylidenhydrindon durch Red.) erbracht werden.







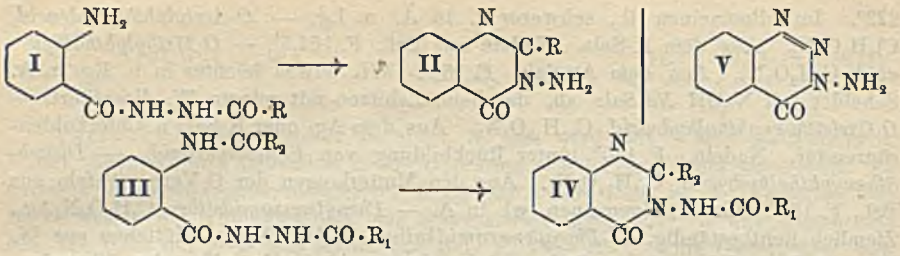
Versuche. Acetessigester in absol. A. gel. wird mit 1 Mol. Na-Äthylat u. 1 Mol. Benzylchlorid behandelt u. die Operation (wieder je 1 Mol.) wiederholt. Es entsteht *Dibenzylessigsäureäthylester*, Kp.$_{19}$ 209°. Die freie Säure (Verseifen mit KOH) liefert mit Thionylchlorid das *Säurechlorid*, Kp.$_{12}$ 197°, u. aus diesem mit NH_3 (D. 0,88) bei 0—5° das *Amid*, aus Bzl., F. 128—129°. Eine Grignardlsg. von Methyl-MgJ gibt mit Dibenzylacetamid 18 Stdn. in Ä. rückfließend erhitzt *as-Dibenzylaceton*, $C_{17}H_{18}O$ (II), Kp.$_{16}$ 120—122°. Dibenzylaceton kondensiert sich mit Benzaldehyd in 10% NaOH zu *Benzylidendibenzylaceton*, $C_{24}H_{22}O$, aus A., F. 66—67°. II liefert mit o-Aminobenzaldehyd u. KOH *Dibenzylchinaldin*, $C_{24}H_{21}N$ (I), aus Methylalkohol, F. 74°, *Jodmethylat*, $C_{25}H_{24}NJ$, aus Methylalkohol, F. 204°, *Jodäthylat*, F. 215—216°. Wird bei der Herst. des Dibenzylacetylchlorids (s. o.) PCl_5 angewandt, oder die Dest. mit Thionylchlorid zu langsam ausgeführt, so entsteht als Hauptprod. *2-Benzyl-1-hydrindon*, *Semicarbazon*, $C_{17}H_{17}ON_3$, aus A., F. 198—199°. Benzylidenhydrindon nach Kipping (Journ. Chem. Soc. London **65**. 480 [1894]) mit geringen Abänderungen hergestellt liefert in A. Methylalkohol mit Na-Amalgam reduziert (neutrale Lsg.-Phenolphthalein 50% Eg.) 2-Benzyl-1-hydrindon (s. o.), *Semicarbazon*, F. 198—199°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2475—78. 1925. Cambridge, Univ.) Taube.

Gustav Heller, *Zur Kenntnis der Tautomerieerscheinungen bei heterocyclischen Verbindungen.* (Nach Verss. von **Arnold Buchwaldt, Rudolf Fuchs, Werner Heinicke** und **Johannes Kloss**.) Studiert wurden Alkali- u. Ag-Salze des *Phthalimidins*, *Saccharins*, *o-Phenylenharnstoffs*, *Phthalhydrazids*, *Phenylenoxamids*, *Benzoylenharnstoffs*, *Benzazimids* u. ihre Umsetzung mit Acylchloriden u. Alkyljodiden auf der Suche nach Tautomerieerscheinungen, die sich aber nur beim Saccharin, in geringem Maße beim Phthalhydrazid, vielleicht beim Phthalimidin, fanden.

Versuche. *Acetylphthalimidin*, $C_{10}H_9O_3N$. Aus Phthalimidinsilber. Spieße aus Lg., F. 151°. — *Benzoylphthalimidin* (Gemisch der Isomeren?), $C_{15}H_{11}O_2N$. Aus dem Ag-Salz Gemisch einer farblosen u. einer hellroten Substanz. — *N-Methylsaccharin*, $C_8H_7O_3NS$. Aus Saccharinsilber u. CH_3J oder aus Saccharin u. Diazomethan. Aus W. F. 130—131°. — *O-Methylsaccharin*, $C_8H_7O_3NS$. Aus dem Rückstand der N-Verb. Aus Lg. F. 180—181° bezw. 181—182°. — *N-Äthylsaccharin*, $C_9H_9O_3NS$. Nadeln aus W., F. 93—94°. — *O-Äthylsaccharin*, $C_9H_9O_3NS$. Aus dem Rückstand der N-Verb. Krystalle aus Lg., F. 215—216,5°. — *N-Acetylsaccharin*, $C_9H_7O_4NS$. Aus Saccharinsilber. Aus A. oder Essigester + Lg., F. 193°. — *N-Benzoylsaccharin*, $C_{14}H_9O_4NS$. Aus dem Ag-Salz u. $C_6H_5 \cdot COCl$. Aus A. F. 163 bis 165°. — *O-Benzoylsaccharin* (?), $C_{14}H_9O_4NS$. Aus dem Ag-Salz u. $C_6H_5 \cdot COCl$. Prismen aus Aceton, F. 255—257°. — *Dinatrium-o-phenylenharnstoff*, $C_7H_4ON_2Na_2$ ll. in W. — *Na-o-Phenylenharnstoff*, $C_7H_5ON_2Na$. Mit alkoh. NaOH Nadeln, wl. in k. W. u. A.; dissoziiert beim Erwärmen mit W. — *o-Phenylenharnstoffsilber*, $C_7H_5ON_2Ag$, lichtempfindlich. — *N-Dibenzoyl-o-phenylenharnstoff*, $C_{21}H_{14}O_3N_2$. Aus dem Dinatrium- oder Mononatriumsalz. Nadeln aus Bzl., F. 212—213°, ll. in w. Eg., Aceton, Chlf., Lg., schwerer l. in Ä. — *O-Benzoyl-o-phenylenharnstoff*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, Aus dem Ag-Salz. Nadeln aus Bzl., F. 205°. Im allgemeinen ll., schwerer l. in Lg. — *N-Diacetyl-o-phenylenharnstoff*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, Nadeln aus A., F. 149°, ll. in organ. Lösungsmm., schwerer l. in Ä. u. Lg. — *O-Acetyl-o-phenylenharnstoff*, $C_9H_8O_2N_2$. Aus dem Ag-Salz, F. 205°, ll. in w. Aceton, A., W., Chlf., schwerer l. in Ä., Bzl., Lg. — *O-Benzoylphthalhydrazid*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Aus dem K- oder Ag-Salz F. 221 bis

222°. Im allgemeinen ll., schwerer l. in Ä. u. Lg. — *O-Acetylphthalhydrazid*, $C_{10}H_8O_3N_2$. Aus dem K-Salz. Nadeln aus Bzl., F. 164,5°. — *O-Methylphthalhydrazid*, $C_9H_8O_2N_2$. Aus dem Ag-Salz, F. 187°. Wl., etwas leichter in h. Eg. u. A. Scheidet mit NaOH *Na-Salz* ab, das beim Erhitzen mit reinem W. dissoziiert. — *O-Carbäthoxyphthalhydrazid*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$. Aus dem Ag- oder K-Salz u. Chlorkohlensäureester. Nadeln, F. 145° (unter Rückbildung von *Phthalhydrazid*). — *Dicarbäthoxyphthalhydrazid*, $C_{14}H_{14}O_6N_2$. Aus den Mutterlaugen der O-Verb. Tafeln aus Bzl., F. 136°. Ll. im allgemeinen, wl. in Ä. — *Phenylenoxamidsilber*, $C_8H_4O_2N_2Ag_2$. Ziemlich lichtbeständig. — *Phenylenoxamidkalium*, $C_8H_5O_2N_2K$. Blättchen aus W. Ziemlich ll. in W. u. A. — *O-Benzoylphenylenoxamid*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Aus Phenylenoxamid. Die Salze setzen sich nicht mit Benzoylchlorid um. Nadeln, F. 176°. Ziemlich ll. in h. Solventien. — *Oxydihydrochinoxalin*, $C_8H_8ON_2$. Durch Red. von Phenylenoxamid. Schmelzpunktserscheinungen bei 93—94°, bei 132—133°, 153—155°, 180°. — *Benzoylenharnstoffnatrium*, $C_8H_5O_2N_2Na$. Mittels alkoh. NaOH. — *Benzoylenharnstoffsilber*, $C_8H_5O_2N_2Ag$. Mittels $AgNO_3$. — *Dibenzoylbenzoylenharnstoff*, $C_{22}H_{14}O_4N_2$. Aus Benzoylenharnstoff oder dem Na-Salz des Monobenzoylbenzoylenharnstoffs. Nadeln aus A., F. 153—154°. — *Monobenzoylbenzoylenharnstoff*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Durch teilweise Verseifung der Dibenzoylverb., oder aus dem Ag- oder Na-Salz des Benzoylenharnstoffes. Nadeln aus A., F. 206° (Zers. u. Gasentw.). — *Na-Salz des Monobenzoylbenzoylenharnstoffs*, $C_{15}H_9O_3N_2Na$. Mittels alkoh. NaOH. — *2-Phenyl-4-oxychinazolin*, $C_{14}H_{10}ON_2$. Aus Benzoylanthranilsäure u. Harnstoff bei 140—150° neben *Benzoylenharnstoff* u. roter amorpher Substanz, Nadeln aus A. — *isomer. Benzoylbenzoylenharnstoff*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N-CO\cdot C_6H_5\\ \mid\\ NH-CO\end{matrix}$, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Aus Anthranilsäure u. Benzoylharnstoff bei 100°. Nadeln aus Eg., F. 216—217° (Gasentw.), wl. in A., Bzl., Lg. — *Benzoylbenzazimid*, $C_{14}H_9O_2N_3$. Aus Na- oder Ag-Benzazimid. Aus Lg. F. 132—133°. Im allgemeinen ll., weniger l. in Ä. u. Lg. — *Acetylbenzazimid*, $C_9H_7O_2N_3$. Aus dem Na- oder Ag-Salz. Nadeln aus Lg., F. 165°. Im allgemeinen ll. — *Methylbenzazimid*, $C_8H_7ON_3$. Aus dem Na- oder dem Ag-Salz, F. 123°. — *Carbäthoxybenzazimid*, $C_{10}H_9O_3N_3$. Aus dem Na- oder Ag-Salz. Stäbchen, F. 65 bis 66°. — *Carbonylsalicylamid*, $C_8H_5O_3N$. Durch Erhitzen von Carbäthoxybenzazimid. Blättchen aus W., F. 224—225°. (Gasentw. u. Bräunung.) Wl. in Ä., Chlf., Bzl., leichter l. in A. + Eg. — *o-Hydrazinobenzoesäureanhydrid*, durch Red. von Benzazimid mit Zn u. NH_3. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111**. 1—22. 1925.) Schuster.

Gustav Heller, *Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden.* Nach Verss. von **Ernst Göring**, **Johannes Kloss** u. **Willi Köhler**. Die Unters. ergab, daß bei getrennter Einführung zweier Acylgruppen in o-Aminobenzoesäurehydrazid die erste Gruppe in den Hydrazinrest, die zweite in die Aminogruppe eintritt. Die Stellung der ersten Gruppe wird folgendermaßen bewiesen: *o-Aminobenzhydrazid* wird acetyliert, dann mit HNO_2 behandelt. Das Rk.-Prod. ist ident. mit dem Acetylierungsprod. einer Verb., erhalten durch Kondensation von o-Amidobenzhydrazid mit Acetophenon, Einw. von HNO_2 u. Abspaltung von Acetophenon. Wird die Verb. selbst reduziert, dann ergibt sie NH_3 u. Benzazimid, so daß man sie als ein Triazin, *3-Aminobenzazimid* (V), auffassen muß. Wäre der Acetophenonrest bezw. die Acetylgruppe in die Amidogruppe eingetreten, dann hätte die Einw. von HNO_2 ein Azid ergeben müssen. Werden die acylierten Amidobenzhydrazide I zu Chinazolonen II kondensiert, so findet eine Acylwanderung statt. Aus o Aminobenzhydraziden, in die nacheinander zwei Acylreste eingeführt wurden, bilden sich Chinazolone nach dem Schema III —→ IV. In *Methylanthranilsäurehydrazid* tritt jedoch je nach der Temp. der Acetylrest in die Hydrazido- oder in die Methylamingruppe ein.

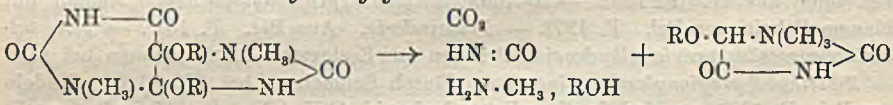


Versuche. *2-Methyl-3-amino-4-chinazolon*, $C_9H_9ON_3$. Aus Acetaminobenzoesäureäthylester u. Hydrazinhydrat oder aus o-Aminobenzacetylhydrazid bei 220° bezw. in alkoh. HCl. Prismen aus Bzl. F. 150°. — *o-Aminobenzacetylhydrazid*, $C_9H_{11}O_2N_3$. Würfel aus A. F. 181°. Lsg. zeigt schwach blaurote Fluorescenz. L. in h. W. u. Essigester, schwerer l. in Bzl., Chlf., wl. in Lg. — *3-Acetamidobenzazimid*, $C_9H_8O_2N_4$. Aus Aminobenzacetylhydrazid u. HNO_2 (vgl. unten). F. 206° (Zers.). Ll. in A., Chlf., Eg., l. in Bzl., Essigester, W., wl. in Lg.; l. in NaOH, geht unter NH_3-Entw. in *o-Azidobenzoesäure* über. — *2-Methyl-3-acetamido-4-chinazolon*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Aus o-Aminobenzhydrazid u. Essigsäureanhydrid. Aus Bzl. F. 174°. — *b-Benzoylaminobenzoesäureacetylhydrazid*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$. Aus o-Aminobenzacetylhydrazid. Nadeln aus A. F. 236° (Aufschäumen). Ll. in Eg., A., w. Aceton, Essigester, wl. in Chlf., Bzl., HCl. Durch Erhitzen mit verd. HCl bildet sich *2-Phenyl-3-aminochinazolon*. — *2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon*, $C_{16}H_{13}O_2N_3 + H_2O$. Aus Benzoylaminobenzoesäureacetylhydrazid bei 250°. Aus Bzl. F. 122°. Ll. im allgemeinen, wl. in Lg. — *o-Aminobenzbenzoylhydrazid*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$. Aus A. Würfel. F. 178°. Ll. in NaOH, Aceton, A., wl. in Bzl., Chlf., Lg. Bildet beim Erhitzen auf 210—220° *2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon*. — *Dibenzoylverb.* neben der Monobenzoylverb. — *3-Benzoylaminobenzazimid*, $C_{14}H_{10}O_2N_4$. Durch Diazotieren von Benzoylaminobenzhydrazid. Rhomboeder aus Essigester. F. 205—206° (Zers.). Im allgemeinen ll., wenig l. in Lg. Beim Erwärmen mit Alkali bildet sich *o-Azidobenzoesäure*. — *o-Acetylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid*, $C_{16}H_{15}O_3N_3 + H_2O$. Tafeln aus wss. A., die bei 108° sintern, bei 115° W. abgeben. Im allgemeinen ll. Neigt zur Kondensation. — *2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$. Aus Acetylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid durch Erhitzen auf 180° oder durch Erhitzen mit HCl. F. 182°. Im allgemeinen ll., l. in NaOH, unl. in Säure u. Lg. Ident. mit benzoyliertem 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon. — *o-Benzoylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$. Aus o-Aminobenzhydrazid durch Benzoylieren in Pyridin. Nadeln oder Blättchen aus A. F. 239° (Aufschäumen). L. in Alkali, unl. in Säuren, l. in h. Aceton, schwerer l. in Chlf., wl. in Ä., Bzl., Lg. — Verb. in der Mutterlauge F. 205°. — *2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$. Aus Benzoylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid durch Erhitzen auf 250°. Nadeln aus A. F. 202°. L. in NaOH, Eg., h. Essigester u. Chlf., wl. in Lg. Wird auch durch Benzoylieren von 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon erhalten. — *o-(m-Nitrobenzoyl)-aminobenzoesäureacetylhydrazid*. Aus Aminobenzoesäureacetylhydrazid. Nadeln aus A. F. 205°. — *2-(m-Nitrophenyl)-3-acetamino-4-chinazolon*. Aus der vorigen Verb. Enthält 1 Mol. H_2O. Nadeln aus A. F. 183°. — *2-(m-Nitrophenyl-3)-amino-4-chinazolon*. Durch Erhitzen der vorigen Verb. oder des Hydrazids mit HCl. Nadeln aus A. F. 222°. — *o-Aminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)-hydrazid*. Aus o-Aminobenzhydrazid u. m-Nitrobenzoylchlorid; in Essigester acyliert. Blättchen aus A. F. 192°. — *(m-Nitrobenzoyl) aminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)-hydrazid*. Bei anderen Acylierungsmethoden. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 217°. — *3-(m-Nitrobenzoyl)-aminobenzazimid*. Prismen aus Toluol. F. 185° (Zers.). — *o-Acetylaminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)-hydrazid*. Nadeln aus Toluol. Aufschäumen bei 167°; zeigen den

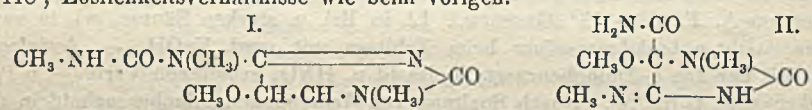
F. des Kondensationsprod. — *2-Methyl-3-(m-nitrobenzoyl)-amino-4-chinazolon.* Durch Erhitzen der vorigen Verb. auf 240°. Würfel aus Chlf., Blättchen aus Bzl. F. 231°. — *(m-Nitrobenzoylamino)-benzoesäurebenzoylhydrazid.* Nadeln aus Bzl. Zers.-Punkt 217°. — *2-(m-Nitrophenyl)-3-benzoylaminochinazolon.* Durch Erhitzen der vorigen Substanz auf 220°. Nädelchen aus A. F. 221°. — *Benzoylaminobenzoesäure-(m-nitrophenyl)-hydrazid.* Aus Pyridin + W. F. 236° (Gasentw.). — *2-Phenyl-3-(m-nitrobenzoyl)-aminochinazolon.* Aus dem vorigen Körper bei 260°. Stäbchen aus Toluol. F. 198°. Nitrobenzoylgruppe schwer abspaltbar. Entsteht auch aus 2-Phenyl-3-aminochinazolon u. m-Nitrobenzoylchlorid bei 200°. — *Propionylaminobenzoesäureacetylhydrazid.* Nadeln aus Eg. F. 160° (Gasentw.). Daraus bei 170° *2-Äthyl-3-acetylaminochinazolon.* F. 135°. — *2-Äthyl-3-amino-3-aminochinazolon.* Aus Bzl. + Lg. oder aus W. F. 123°. — *o-Aminobenzoesäurepropionylhydrazid.* Nadeln mit blauem Schein aus Bzl. F. 137°. — *Triazinderiv.* Aus Bzl. F. 181°. — *o-Acetylaminobenzoesäurepropionylhydrazid.* Prismen aus Essigester. Aufschäumen bei 167°. — *2-Methyl-3-propionylaminochinazolon.* Durch Schmelzen bei 170—180°. Nadeln aus Bzl. F. 170°. — *Methylanthranilsäurehydrazid,* $C_8H_{11}ON_3$. Aus Methylanthranilsäuremethylester u. Hydrazinhydrat. Nadeln aus Bzl. F. 141—142°. Swl. in Lg., sonst ll., auch in verd. Lauge. Bzl. Lsg. fluoresciert blau. — *Methylanthranilsäurebenzoylhydrazid,* $C_{15}H_{15}O_2N_3$. Neben der *Dibenzoylverb.* (F. 179—180°). Aus A. F. 192°. Wl. in Bzl. — *Methylanthranilsäureacetylhydrazid,* $C_{10}H_{15}O_2N_3$. Bei gewöhnlicher Temp. acetyliert. Aus Bzl. F. 152°. Ll. in A. u. verd. HCl. Bildet öliges *Nitrosamid.* Gibt Liebermannsche Rk. — *Methylacetylanthranilsäurehydrazid,* $C_{10}H_{13}O_2N_3$. Unter Erhitzen acetyliert. Aus A. F. 234—235°. Ll. in A. u. verd. Säuren, wl. in Bzl. u. Lg. — *Nitrosoderiv.,* $C_{10}H_{12}O_3N_4$. Aus Eg. Zers. sich allmählich, völlig zwischen 250 u. 260°; zeigt keine Liebermannsche Rk. — *Acetophenonaminobenzhydrazid.* Aus A. F. 174—175° (Thode, Journ. f. prakt. Ch. [2] **69.** 99 [1904] gibt 165° an). — *Acetophenonaminobenzazimid,* $C_{15}H_{12}ON_4$. Aus dem Hydrazid u. $NaNO_2$. Prismen aus Bzl. u. Lg. F. 168,5°. Ll. im allgemeinen, wl. in Lg. — *o-Acetylaminobenzhydrazidacetophenon,* $C_{17}H_{17}O_3N_3$. Krystalle aus Aceton. F. 202—203° (Aufschäumen). Ll. in Eg., Chlf., wl. in A., Bzl., Lg., Aceton. Spaltet in verd. Säure Acetophenon ab. — *2-Methyl-3-acetophenonamino-4-chinazolon,* $C_{17}H_{15}ON_3$. Aus der vorigen Verb. Ll. in Aceton u. Eg., in w. A., Bzl., Essigester. Spaltet mit konz. HCl Acetophenon ab. — *3-Aminobenzazimid,* $C_7H_6ON_4$ (V). Graue Blätter aus A. F. 152—153° (Gasentw.). Ll. in Bzl. u. starken Säuren, wl. in verd. Säuren. Gibt *o-Azidobenzoesäure* beim Erhitzen mit verd. NaOH. — *Acetylverb.* ident. mit der aus o-Aminobenzacetylhydrazid u. HNO_2 erhaltenen Verb. — *o-Phenylenharnstoff,* $C_7H_6ON_2$. Durch Spaltung von Acetophenonaminobenzazimid in der Wärme. Aus h. W. F. 309°. — *Benzazimid.* Durch Red. von 3-Aminobenzazimid. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111.** 36—53. 1925. Leipzig, Univ.) Schuster.

H. Biltz und **H. Klein**, *Abbau einiger Harnsäureglykoläther durch Lauge.* In einer früheren Unters. (Biltz u. Max, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 2451; C. **1922.** I. 32) war gefunden, daß sich Harnsäureglykoldimethyläther durch Lösen in zimmerwarmer KOH-Lsg. u. baldiges Ansäuern mit guter Ausbeute in *Allantoin* überführen läßt. Die Hoffnung, auf diesem Wege auch solche Glykoläther substituierter Harnsäuren, die sich gegen W. beständig gezeigt hatten, in Allantoine überzuführen, erfüllte sich nur beim Deriv. der *Tetramethylharnsäure* u. auch hier nur mit schlechter Ausbeute. Die anderen Glykoläther erfuhren weitergehenden u. neuartigen Abbau. — *Tetramethylharnsäureglykoldimethyläther* wird durch verd. Lauge bei Zimmertemp. nicht angegriffen, konz. spaltet, namentlich beim Erwärmen, $CH_3 \cdot NH_2$ ab; *Tetramethylallantoin* ließ sich am besten noch erhalten, wenn Lsg. von 1,5 g Glykoläther in 4 ccm h. W. mit 15 ccm k. gesätt. $Ba(OH)_2$ versetzt u. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. — *1-Methylharnsäure.* Die Darst. konnte abgekürzt werden, indem

die bei Oxydation von Theobromin mit $KClO_3$ u. HCl erhaltene Lsg. direkt mit NH_4OH zu *Methylviolursäure*, F. 202—203° am kurzen Thermometer (Aufschäumen u. Rötung), umgesetzt, diese mit $SnCl_2$ zu Methyluramil reduziert wurde, wobei die Temp. nicht über 70° steigen soll. Einw. von Lauge auf die *Glykoldimethyläther der 1- u. 7-Methylharnsäure* zeigt diese sehr beständig. Erst bei Verwendung von 20%ig. KOH war nach 9 Stdn. aller Glykoläther verbraucht. Aus den Lsgg. ließ sich kein reiner Stoff gewinnen. — Bei *3,7- u. 3,9-Dimethylharnsäureglykoläthern* tritt unter Wrkg. starker Lauge ein „Cyansäureabbau" auf, für den Ggw. von nur 1 Alkyl (in 3-Stellung) im Pyrimidinringe wesentlich zu sein scheint. Von den Bestandteilen dieses Ringes tritt NCH_3 als $CH_3 \cdot NH_2$, ein CO als CO_2 u. NH·CO als Cyansäure aus, während das in 4 stehende OR verseift wird, so daß bisher unbekannte *Äther des 1-Methyl-5-oxyhydantoins* entstehen.



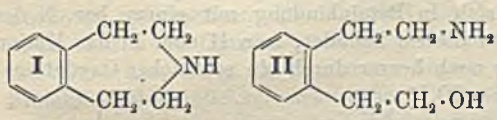
Diese Umsetzung verläuft stufenweise. Bei Einw. der KOH-Lsg. tritt $CH_3 \cdot NH_2$ nur zum geringen Teile aus, stärker bei Zutropfen von HCl vor Eintritt der sauren Rk., bei welcher dann CO_2 u. HCNO entweichen. Möglicherweise erfolgt die Aufspaltung nicht zwischen 1 u. 2, sondern zwischen 1 u. 6 u. bliebe das CO in 2 zunächst als COOH, in der alkal. Lsg. als Alkalisalz das NCH_3 in 3 schützend, so daß erst bei Ansäuern die freie Carbonsäure entsteht, die dann als eine Carbaminsäure sofort CO_2 abgibt u. weiter zerfällt. Abspaltung von *Methylharnstoff* ist nicht wahrscheinlich; dieser gibt bei Zerfall durch KOH nur in eben nachweisbarer Menge HCNO. — *3,7-Dimethylchlor-i-harnsäure.* Bei deren Herst. (vgl. Biltz u. Damm, Liebigs Ann. **406**. 22; C. **1914**. II. 697) soll der für Chlorierung des Theobromins dienende Eg. ca. 1,7% W. enthalten (Ermittelung des Gehaltes durch Best. des F.). — *3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther* wird erst durch 40%ig. KOH bei Zimmertemp. in 1 Stde., durch 20%ig. auf dem Wasserbade in 1/4 Stde. völlig umgesetzt. — *1-Methyl-5-äthoxyhydantoin*, $C_6H_{10}O_3N_2$, Blättchen oder Täfelchen (aus Bzl. oder W.), F. 99,5—100,5°, wl. in Ä. u. in k. A., Essigester, W., Bzl. u. Toluol, ll. in diesen Lösungsmm. in der Wärme. Gibt bei Red. mit HJ *1-Methylhydantoin* (F. 154—155°). — *1-Methyl-5-methoxyhydantoin*, $C_5H_8O_3N_2$, Blättchen (aus Essigester), F. 118°, Löslichkeitsverhältnisse wie beim vorigen.



1,3,7-Trimethylharnsäureglykoldimethyläther. Es empfiehlt sich, das Rohprod. zunächst mit 2 1/2 Teilen CH_4O 5 Min. im Wasserbade zu erhitzen, nach Abkühlen abzusaugen u. das nun völlig säurefreie Prod. aus 6-facher Menge sd. h. W. (nicht kochen!) umzukrystallisieren. Einw. von sd. 1—1,5%ig. KOH führte unter Abspaltung von $CH_3 \cdot NH_2$ zu einem nicht krystallisierbaren Prod., das mit HJ 1-Methylhydantoin (1/5 der berechneten Menge) lieferte, es hat also auch hier Abbau des Pyrimidinringes stattgefunden. Mit zimmerwarmer 30%ig. KOH entstand in 1 bis 3 Tagen eine Verb. $C_8H_{14}O_3N_4$, nach den Erfahrungen bei Einw. von NH_3 auf den Glykoläther (vgl. unten) als *1-Methyl-4-dimethylureido-5-methoxy-Δ 3,4-glyoxalon-(2)* (I.) aufzufassen, konzentr. Kryställchen oder Rhomboederchen (aus Essigester), F. 123—124°, ll. in A., CH_4O u. W., wl. in k. Essigester, Bzl., Toluol, Ä. Schwache Base. H_2O_2 wirkt kaum ein. Gibt wenig beständiges *Chlorhydrat* (Zers. 190° mit Gelbrotfärbung), wl. *Perchlorat.* Red. mit HJ führte nicht zu Methylhydantoin, sondern zu einem *Polyjodid*, metall. grün glänzende Prismen, ll. in A. u. Chlf., wl. in W. (in Mutterlauge $CH_3 \cdot NH_2$, kein Dimethylharnstoff). Nach Einleiten von SO_2 in ein Gemisch

des Polyjodids mit W. u. Entfernung des Gesamt-HJ mit $PbCO_3$ gab das Filtrat bei Einleiten von H_2S nach wenig PbS, am besten bei 60—80°, hellroten Nd. einer *Verb.* $C_5H_6ON_2S$, bei 350° sublimierend, kaum l. in den üblichen Lösungsmm. — Mit NH_3 u. $CH_3 \cdot NH_2$ reagierte 1,3,7-Trimethylharnsäureglykoldimethyläther bei 100° unter B. des *1-Methyl 4-methylimino-5-methoxyhydantoylamids* (II.; vgl. Biltz u. Damm, l. c.) bezw. des entsprechenden Methylamids. — *1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylmethylamid*, $C_8H_{14}O_3N_4$, rechteckige Plättchen (aus W. oder CH_4O), F. 270° (Aufschäumen u. Rotbraunfärbung), wl. in Essigester, Bzl., Ä., auch bei Kochtemp. Gibt Biuretrk. — Mit $C_2H_5 \cdot NH_2$ gibt der Glykoläther analoge Umsetzung, das ölige Umsetzungsprod. konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden. — Alle FF. wurden am kurzen Thermometer ermittelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2740—47. 1925. Breslau, Univ.) Spiegel.

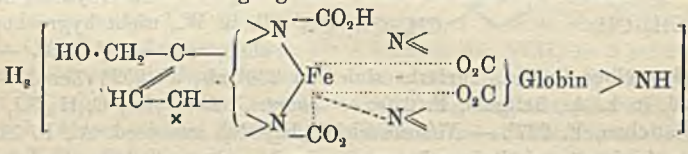
Julius von Braun und **Hans Reich**, *Synthese des symmetrischen Homotetrahydro-i-chinolins.* Das *Lactam der o-β-Aminoäthylphenylessigsäure* (vgl. S. 1178) gibt mit Na u. A. I u. II. — *symm. Homotetrahydro-i-chinolin*, $C_{10}H_{13}N$ (I), mit Wasserdampf flüchtig, Kp.$_{12}$ 115°; riecht schwach bas.; D.$^{19}_4$ 1,034; zieht CO_2 an. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}NCl$: ll. in W., nicht hygroskop.; Blättchen, aus A., F. 250°. — Pt-Salz: aus W. ockergelbes Pulver, verfärbt sich von 230° ab, F. 253° (Zers.). — Pikrat: ll. in h., wl. in k. A., hellgelb, F. 220°. — *quart. Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}NJ$, wl. in k. A., W.; Blättchen, F. 227°. — *Nitrosoverb.* $C_{10}H_{12}ON_2$, aus verd. A., F. 71—72°. — In besserer Ausbeute erhält man I aus dem Lactam der o-Aminomethylphenylessigsäure.—*β-o-β'-Oxyäthylphenyläthylamin* (II), Kp.$_{12}$ 180°; seine B. erfolgt augenscheinlich über das cycl. Oxyamin. — *Di-p-nitrobenzoylverb.* $C_{24}H_{21}O_7N_3$, gelbe Nadeln, aus A., F. 153°. — *asymm. Homotetrahydrochinolin* (vgl. v. Braun u. Zobel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 690; C. **1923.** I. 1180); Kp.$_{12}$ 114°; D.$^{21}_4$ 1,026 (Kaiser). — *Pikrat*, F. 177°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2765—67. 1925. Frankfurt a/M., Univ.) Busch.



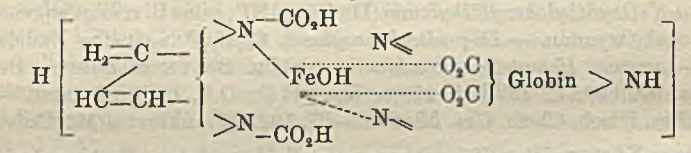
William Küster, *Über Hämochromogen und Hämoglobin.* Frühere Auffassungen des Vfs. (vgl. Küster u. Heesz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1022; C. **1925.** II. 656) finden Bestätigung durch die von **W. Clement** gemachte Beobachtung, daß Lsg. von *Hämatin* in 1,5%ig. ausgekochter NaOH-Lsg. bei niederer Temp. unter N_2 rote Nadeln abscheidet, deren bei Luftabschluß hergestellte wss. Lsg. das Spektrum des *Hämochromogens* zeigt. Danach ist Alkali allein für die Umwandlung maßgebend, bei der das durch die Lauge am Fe gebildete OH vom Fe abwandert an die Seitenketten, hierbei ein Radikal erzeugend. — Pyridin, von dem diese Wrkg. bekannt war (vgl. Chemie d. Zelle u. Gewebe **12.** 1; C. **1925.** I. 2079), spielt nur sekundär eine Rolle, indem es sich wahrscheinlich an das Radikal anlagert u. es hierdurch beständiger macht. — Weiterhin dürfte sich aber die Wrkg. des Alkalis auch noch auf die Fe-N-Bindung erstrecken, sie aufspalten, worauf Bindung des Fe an —COOH erfolgt (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **121.** 121; C. **1922.** III. 1049), so daß die Vorzüge folgendem Bilde entsprechen:

Ist diese Deutung richtig, so muß auch das *Hämoglobin*, in dem, abgesehen von der Aufspaltung zwischen Fe u. N nach dem Bindungsvermögen für CO die gleiche Gruppierung wie im Hämochromogen vorliegt, als Radikal angesprochen werden. Es findet dann die Addition von O_2 am Fe u. an der Radikalstelle (×) statt, wobei das Mol. O_2 eine Lockerung, also Aktivierung, erfahren muß. Für die

intensiv oxydierende Wrkg. des nach der Vorstellung von Warburg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 1002; C. **1925.** II. 726) hierbei wirksamen Fe^{II} bietet sich vielleicht die Erklärung, daß aus 2 Moll. u. dem aktivierten O_2 ein Zwischenprod. mit Fe^{III} entsteht, das zunächst dehydrierend wirkt, dann durch Abgabe des OH u. Rückkehr in den Fe^{II}-Zustand auch noch oxydierend. — Die Beständigkeit des Hämoglobins gegenüber dem Hämochromogen muß auch dadurch bewirkt sein, daß das OH der Seitenkette vielleicht mit dem zweiten COOH der prosthet. Gruppe, vielleicht aber mit dem Globin unter Austritt von W. verknüpft ist. Bei Sprengung dieser Bindung erfolgt B. von *Methämoglobin* (Wanderung des OH zum Fe), das also auch schon die im Hämin in Erscheinung tretende Anordnung besitzt. Methämoglobin enthält Fe^{III} u. ist kein Radikal mehr, ist eine komplexe 2-bas., Hämoglobin dagegen eine 3-bas. Säure (vgl. Conant, Journ. Biol. Chem. **57.** 401; C. **1923.** III. 1621). Der spontan erfolgende Übergang beruht demnach auf einer Hydrolyse, darin bestehend, daß das OH aus dem Kation ein H-Äquivalent herausnimmt, während sich das $H^{\cdot}$ an einen Carboxylrest des Anions anlagert, der, wenn von der prosthet. Gruppe herrührend, sich in Betainbindung mit einem bas. N des Globins, z. B. einer Prolingruppe von diesem befindet, sein H aber in das Kation entsendet hatte. Daß der Übergang noch besser durch ein schwaches Oxydations-



Hämoglobin



Methämoglobin

mittel u. anscheinend unter Wegoxydation von 1 At. H erfolgt, dürfte einmal lediglich auf Beschleunigung der spontan verlaufenden Umwandlung herauskommen, zugleich aber auf eine Beanspruchung des verfügbaren OH durch das Globin, was z. B. möglich wäre, wenn ein Cystinrest des Globins mit dem OH der Seitenkette verknüpft wäre, der dann in einen Cystinrest übergehen könnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2851—54. 1925. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Spiegel.

Oscar Loew, *Einige Bemerkungen zur Chemie des Eiweißes.* Es wird zunächst die B. von Eiweiß in der Pflanze auf Grund der Arbeiten von E. Schulze u. seinen Mitarbeitern besprochen. Das in den Zellen der wachsenden Pflanzenorgane (aus Glucose, NH_3 bezw. Asparagin u. Sulfaten) gebildete ist äußerst labil, in der Regel ebenso rasch, wie es entsteht, zur Organisation der lebenden Organoide verwendet. Bei gewissen Pflanzen wird in einer bestimmten Zeit mehr labiles Eiweiß gebildet als zur B. der Organoide erforderlich, es häuft sich dann im Zellsaft der Vakuole an, manchmal in Form rundlicher, W.-reicher Schollen oder auch in Tropfen, die bei Eiweißbedarf koaguliert, gel. u. fortgeführt werden. Zur Beobachtung der Tropfen besonders geeignet ist die Epidermis der weißen Blattbasis älterer Blätter von Iris germanica oder Iris interregna. Die hieran zu beobachtenden Erscheinungen werden näher beschrieben. Da die labile Eiweißmodifikation bei der Umlagerung offenbar weitgehende chem. Veränderung erfährt, ist es unstatthaft, aus der Struktur der stabilen Modifikation Schlüsse auf den Modus der B. von labilem Eiweiß in den Pflanzen zu ziehen. — Die kürzlich (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **58.** 1821; C. **1925.** II. 2167) von ABDERHALDEN als neu mitgeteilte B. von *Oxamid* bei Oxydation von Eiweiß mit $KMnO_4$ ist vom Vf. bereits 1885 (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **31.** 151. 152) gefunden, wobei er auch *Bernsteinsäure* u. *Benzoesäure* erhielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58.** 2805—07. 1925.) SPIEGEL.

Fernando Modern und **Wo. Pauli**, *Physikalisch chemische Untersuchungen über die elektrolytfreien löslichen Proteine.* (Annales Asoc. Quim. Argentina **13.** 93—148. 1925. — C. **1926.** I. 124.) SPIEGEL.

Josef Frisch, Wo. Pauli und **Emerich Valkó**, *Untersuchungen an elektrolytfreien wasserlöslichen Proteinen.* V. *Säureproteine.* II. *Donnangleichgewicht und kolloidales Verhalten der Eiweißkörper.* (IV. vgl. S. 124.) Unterss. an durch Elektrodialyse gereinigtem *Ovalbumin* u. *Seralbumin* mit Zusätzen von Säure (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) in größerer Konz., so daß ein merklicher Überschuß von Säure neben dem gebildeten Proteinsalz vorliegt. Es zeigte sich, daß im Sinne der neueren Theorie die Trennung der Abweichungskoeffizienten fa, $f\mu$, fo vorgenommen werden muß. Die maximale Wertigkeit des positiven Albuminions im Ovalbumin wurde zu 40 errechnet. Die Aktivität des Proteinsalzes geht mit steigendem Säurezusatz durch ein Optimum, um schließlich stark abzufallen. Die Konduktivität zeigt denselben Gang, beide Kurven liegen unter bestimmten Annahmen für die Proteinionenbeweglichkeit sehr nahe beieinander, die *K*-Kurve etwas oberhalb der *A*-Kurve. Auch der Gang der Viscositätskurve stimmt mit dem der Aktivitätskurve überein; die Reibungserhöhung erscheint an die akt. Proteinionen, die Abnahme an die fortschreitende Inaktivierung gebunden. — Da in den benutzten Lsgg. ausschließlich frei diffusible Ionen vorhanden sind, fehlt die Grundbedingung für ein Donnansches Verteilungsgleichgewicht. Bei den auf einem solchen fußenden Berechnungen von LOEB, u. wohl auch von PROCTER u. WILSON, dürfte ein sekundärer Vorgang zum Fundament der Theorie gemacht sein. Nach den vorliegenden Verss. ist wohl die physikal.-chem. Änderung des Proteinsalzes selbst mit ihrem charakterist. Gange in den Mittelpunkt zu stellen. An Stelle der in den älteren Vorstellungen PAULIS betonten Ionisationszurückdrängung tritt, entsprechend der heutigen Entw. der Lehre von den starken Elektrolyten, die Inaktivierung. Zwischen ihr u. B. einer festen Assoziation wird ein stetiger Übergang anzunehmen sein (vgl. BJERRUM, Ztschr. f. physik. Ch. **110.** 656; C. **1924.** II. 1322), wie in der Tat die Inaktivierung zeitlich in Eiweißfällung im Säureüberschuß überging. Doch dürfte in der Inaktivierung nicht mehr als eine der Voraussetzungen für die Fällung zu erblicken sein, es dürften, wie das Verh. verschiedener Säuren zeigt, konstitutive Änderungen im Eiweißmol., vor allem Umlagerungen mitwirken, die sich auch im Gange der opt. Aktivität u. in der verschiedenen Reversibilität der Säurefällungen ausprägen. (Biochem. Ztschr. **164.** 401—36. 1925. Wien, Univ.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Hans Köchling, *Über Versuche zur Darstellung eines künstlichen Ferments zur Glykolyse.* Nach längerer Behandlung der Natur der Fermente beschreibt Vf. Verss. zur Nachprüfung der in der Literatur vorliegenden Angaben über synthet. Zymasen. Sie ergeben folgendes: Das System Pepton-Glucose-Dicarbonat vermag Glucose nicht abzubauen, die damit von SCHLATTER (Biochem. Ztschr. **131.** 362; C. **1923.** I. 1042) beobachteten Gäreffekte sind, wie inzwischen auch BARTHEL u. v. EULER (Ztschr. f. physiol. Ch. **128.** 257; C. **1923.** III. 1035) feststellten, auf Bakterienwrkg. zurückzuführen. Ebenso blieb bei dem System Na-Oleat-Fibrin-Glucose-Puffer der von WARDEN (Amer. Journ. Physiol. **57.** 454; C. **1923.** I. 108) angegebene Effekt unter Beobachtung von asept. Kautelen aus, konnte auch der Befund von v. SCHROEDERS

(Diss. Berlin 1904) über die Wirksamkeit von Fibrinacetonpulver nicht bestätigt werden u. auch nicht diejenigen von Sieber (Ztschr. f. physiol. Ch. **44.** 560; C. **1905.** II. 146) über die Systeme Fibrinextrakt oder Fibrinogen-Glucose-Puffer, wenn die Fibrinpräparate aus zellfreiem Pferdeblutplasma unter asept. Kautelen gewonnen wurden. Bisher ist also die synthet. Herst. von Systemen mit glykolyt. Eigenschaften nicht gelungen. (Chemie d. Zellen u. Gewebe **12.** 247—85. 1925. Zürich, Techn. Hochsch.) Spiegel.

A. Blagowjeschtschenski und **A. Beloserski**, *Über die Peptase aus Blättern verschiedener Pflanzen.* (Bull. de l'Univ. de l'Asie centrale (Taschkent) **9.** 41—45. 1925 [russ.]. — C. **1925.** II. 1685.) Bikerman.

Karl Posener, *Otto Warburgs Forschungen über die Natur des Atmungsferments.* Übersichtsreferat. Das Atmungsferment bezeichnet Vf. als die Summe aller katalyt. wirksamen Fe Verbb., die in der Zelle vorkommen. (Therapie d. Gegenwart **66.** 579—81. 1925. Berlin, Univ.) Frank.

G. Cahn, *Über die Verdauungskraft einiger käuflicher Fermentpräparate.* Unterss. über die trypt. u. diastat. Eigenschaften verschiedener Pankreaspräparate. *Papain*-Reuß greift Eiweiß bei saurer Rk., mit Ausnahme von Gelatine, die bei alkal. Rk. gel. wird, an. *Novochimosin* baut in saurer Lsg. Eiweiß ab u. enthält Lab. (Arch. f. Verdauungskrht. **34.** 1—11. 1924; Ber. ges. Physiol. **31.** 932—33. 1925. Stuttgart-Cannstatt, städt. Krhs. Ref. Jacoby.) Oppenheimer.

Paul Büchler, *Chininfeste Serumlipasen in psychiatrischen und neurologischen Beziehungen.* Bei einigen Geisteskrankheiten wurden chininfeste — also aus der Leber oder Niere stammende — Lipasen gefunden, was Veranlassung gibt, auf die Beziehungen der Leber zum Gehirn u. die pathogenet. Rolle der Leber bei Psychosen hinzuweisen. (Mschr. f. Psychat. u. Neurol. **57.** 127—41. 1924; Ber. ges. Physiol. **31.** 931—32. 1925. Budapest, Neurol.-psych. Kl. Ref. de Crinis.) Opp.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Th. Bokorny, *Zellstimulation durch Basen.* (Zell-Stimulat. Forschg. **1.** 299 bis 313. 1925; Ber. ges. Physiol. **32.** 247. 1925. Ref. Gleisberg.) Oppenheimer.

P. L. Hibbard, *Ein schnelles Verfahren, um die Wirkung der Pflanzen auf eine Nährlösung zu zeigen.* Das Verf. besteht darin, daß 15 Tage alte Sämlinge, etwa 200 Stück, in 50—100 ccm einer verd. Lsg. eines Nährsalzes gebracht werden, darin einige Stdn. belassen werden, u. die Lsgg. nach dem Auffüllen auf das ursprüngliche Vol. auf ihre Konzz. hin untersucht werden. Die Unterschiede sind unter diesen Umständen so groß, daß sie grob quantitativ sichtbar sind. Sehr eindrucksvoll erscheint auch die Änderung der [H]. (Science **62.** 515—16. 1925. Univ. Californien.) Haase.

S. Michailowsky, *Über den Einfluß von Lipoidauflösern auf die Sporenbildung bei aeroben Bakterien.* An verschiedenen aeroben, sporenbildenden Bakterien (*Bac. anthracis*, *Bac. subtilis*, *Bac. megatherium*) wurden Verss. in der Art angestellt, daß die in stets gleicher Weise auf Agar gezüchteten Kulturen den Dämpfen verschiedener fettlösender Substanzen ausgesetzt wurden. Unter dem Einfluß von bestimmten Dampfmengen von $CHCl_3$, $CHBr_3$, *Amylalkohol*, *Allylalkohol*, *Aceton*, *Bzl.*, *Xylol*, *Toluol*, *PAe.*, *Essigester*, *Terpentin*, *Fichtenöl* u. *Thymianöl* fand beschleunigte u. vollkommene B. von Sporen statt, während CHJ_3, CH_4O, *A.*, *Propylalkohol*, CH_2O, *Säuren*, *Phenole*, *Salicylsäuremethylester*, *Leinöl*, *Anisöl*, *Campheröl* unwirksam, *Ä.* u. CS_2 inkonstant in der Wrkg., NH_3, H_2O_2 u. *J* schädlich waren. Die unter dem Einfluß der fördernden Mittel entstandenen Sporen zeigten bzgl. Resistenz (gegen Antiformin) u. Virulenz keinen Unterschied gegenüber den unter n. Bedingungen gebildeten. Die fördernde Wrkg. der Mittel macht sich erst bei wenigstens 24 Stdn. alten Kulturen geltend, in jüngeren erfolgt nur Vernichtung

der Mikroben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **97**. 17—25. Leningrad, Staatsinst. f. med. Wissensch.) SPIEGEL.

John E. Walker, *Die keimtötenden Eigenschaften chemisch reiner Seifen.* K- u. Na-Seifen der gleichen Fettsäuren unterscheiden sich in der bakericiden Eigenschaft kaum. Pneumokokken sind empfindlich gegen *Laurate*, *Oleate*, *Linoleate* u. *Linolenate.* Verschiedene Bakterienarten sind verschieden empfindlich. Salze der *Myristin-*, *Palmitin-* u. *Stearinsäure* wirken auf alle Bakterien ziemlich gleichmäßig. Serum u. Bouillon hemmt die Seifenwrkg. (Journ. of infect. dis. **35**. 557—66. 1924; Ber. ges. Physiol. **31**. 938. 1925. Hot Springs, army a. navy gen. hosp. Ref. SELIGMANN.) OPPENHEIMER.

Koshiro Fujita, *Über die Wirkung von Wirbeltierhormonen auf das Bakterienwachstum.* Das Wachstum von *B. coli* wurde durch *Suprarenin* u. in geringerem Grade durch *Thyreoglandol* gehemmt, durch *Pituglandol* u. anscheinend auch durch *Paraglandol* beschleunigt, durch *Thymoglandol* u. *Insulin* nicht in sicher nachweisbarer Weise beinflußt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **97**. 31—38. 1925. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) SPIEGEL.

N. Ogata, *Über die Beeinflussung biologisch-chemischer Eigenschaften der Bakterien durch Bakteriophagen.* Wie KRAUS u. seine Mitarbeiter bei Colistämmen, konnte Vf. auch bei Stämmen von Flexnerschen u. Shiga-Kruseschen Bacillen durch Einfluß von Bakteriophagen Veränderungen des Gärvermögens gegenüber gewissen Substraten feststellen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **45**. 405—08. 1925. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

Norio Ogata, *Über Adsorption des Bakteriophagen durch abgetötete lysinsensible und lysinresistente Bakterien.* Lebende u. abgetötete, lysinsensible u. lysinresistente, gleichartige oder andersartige Stämme können einen Bakteriophagen binden, andere wieder dabei versagen. Von einer art- oder gar stammspezif. Bindung kann somit keine Rede sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **45**. 408—12. 1925. Wien, Serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

P. C. Flu, *Ist Bakteriophagie eine Funktion von Bakterien, die von der Temperatur abhängig ist?* Die Beobachtungen von GILDEMEISTER u. HERZBERG (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **93**. 402; C. **1925**. I. 681) über den Einfluß der Temp. auf die B. von Bakteriophagen beim Colistamm 88 konnten nicht bestätigt werden. Bei 8° gewachsene Kultur ist nicht bakteriophagensteril, enthält nur den Bakteriophagen in latenter, geschwächter Form, aber stets nachweisbar, sobald die Colibacillen Gelegenheit zur Vermehrung haben. Verss., diesen Colistamm von Bakteriophagen zu befreien, scheiterten, ebenso solche an einem vom Vf. früher beschriebenen lysogenen Cholerastamm. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **97**. 1—17. 1925. Leiden. Inst. f. trop. Heilk.) SPIEGEL.

W. Kollath und **B. Leichtentritt**, *Über eine den V-Faktor schädigende Serumsubstanz im Blut avitaminotischer Tiere, gemessen an den biologischen Veränderungen des Influenzabacillus.* (Vgl. KOLLATH, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **95**. 279; C. **1925**. II. 1453.) Wurden Stämme von Influenzabacillen, die hartnäckig die kokkobacilläre Form beibehalten, auf Blutverdünnungsplatten von gesunden u. kranken Meerschweinchen u. Tauben gezüchtet, so wuchsen sie auf Platten von gesunden Meerschweinchen üppig in den typ. Formen, bei solchen von leichtkranken (Präskorbut) unter leichter Wachstumsminderung u. mit Auftreten einzelner Degenerationsformen, von schwerkranken (ausgebildeter Skorbut) mit sehr stark herabgesetzter Intensität u. massenhaften Degenerationsformen. Nach Heilung des Skorbuttieres sind die Erscheinungen auf der mit seinem Blute bereiteten Platte wieder n. Fast unwirksames Blut wird durch Zusatz von vitaminhaltigem Kartoffelwasser reaktiviert (Schutzwrkg. des Vitamins?). Als Ursache für die Schädigung des Influenzabacillus wird eine unter dem Einfluß der zum Skorbut führenden Avitaminose

auftretende schädliche, fermentähnliche, hitzelabile Substanz des Serums betrachtet. — Das Blut beriberikranker Tauben schränkte das Wachstum kaum ein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **97**. 65—80. 1925. Breslau, Hyg. Inst.) SP.

Kurt Schern, *Über Trypanosomen.* IV. Mitt. *Der Nachweis des Mangels der das Trypanosomenphänomen der Wiederbelebung bedingenden Substanzen in Serum und Leber chronisch infiziert gewesener, trypanosomenkranker Tiere.* (III. vgl. S. 968.) Auch im Serum u. in der Leber von chron. an Trypanosomiasis erkrankten Kaninchen sind die „wiederbelebenden" Substanzen, nach den früheren Verss. vornehmlich Blut- bezw. Leberzucker, gegenüber n. Serum vermindert. Gleiches fand sich bei Serum u. Leber eines an Mal de Caderas verendeten Pferdes. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. **96**. 440—43. 1925.) SPIEGEL.

Kurt Schern, *Über Trypanosomen.* V. Mitt. *Das Trypanosomenphänomen und die Wirkung von Dextrose- und Lävuloselösungen sowie von Leberbrei-Insulin auf labile Trypanosomen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Dextrose- u. Lävuloselsgg. geeigneter Konz. wirken lebensverlängernd auf Trypanosomen. Das Optimum liegt bei 0,5 bis 1%, Lävulose wirkt schon in geringerer Menge als Dextrose. Die Wrkg. ist stärker als diejenige von n. Pferdeserum u. von n. Leberextrakten von Kaninchen u. Huhn. Es soll deshalb die beobachtete Erscheinung künftig als *Zuckerphänomen der Trypanosomen* bezeichnet werden. Insulin scheint das durch Leberbrei sonst hervorgerufene Phänomen zu hemmen. Es scheint auch im Laufe von Trypanosomenerkrankungen eine Hypoglykämie zu bestehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. **96**. 444—51. 1925.) SPIEGEL.

Kurt Schern, *Über Trypanosomen.* VI. Mitt. *Erörterungen über die Pathogenese der Trypanosomiasis auf Grund der Beobachtungen über das Zuckerphänomen der Trypanosomen.* (V. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der bisherigen Unterss. gelangt Vf. zur Auffassung der Trypanosomiasis als einer „Zuckerhungerkrankheit", wobei infolge des Zuckermangels die Arbeit der Leber bezw. ihres Parenchyms geschädigt u. dieses allmählich bis zur völligen Arbeitsunfähigkeit zerstört wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **96**. 451—54. 1925. Montevideo, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

E₅. Tierphysiologie.

G. Maniscalco, *Über funktionelle Beziehungen zwischen Pankreas und Nebennieren.* Um am n. u. partiell pankreo-ektomierten Kaninchen eine minimale Hyperglykämie zu erzeugen, ist die gleiche *Adrenalin*dose nötig u. die gleiche *Insulin*dose hebt auch bei beiden Versuchstypen von Tieren die Adrenalinhyperglykämie auf. (Ann. di clin. med. e di med. sperim. **14**. 423—40. 1925, Ber. ges. Physiol. **32**. 320. 1925. Palermo, Inst. di patol. spec. Ref. LESSER.) OPPENHEIMER.

Rosario Scalabrino, *Über den Wirkungsmechanismus toxischer Insulindosen.* Neben den makroskop. Veränderungen der Organe nach Injektion von 30 klin. Einheiten bei 2 kg schweren Kaninchen, fand sich mikro-chem. in allen Organen eine Vermehrung der Oxydasen, in Leber u. Lunge Umwandlung des Neutralfetts (Fettsäuren u. Seifen), ferner in verschiedenen Organen Lipoid- u. Glykogenverminderung. Ferner mehr oder weniger charakterist. histolog. Veränderungen. (Gaz. internaz. med.-chir. **1925**. 53—56; Ber. ges. Physiol. **32**. 398—99. 1925. Neapel, Inst. di patol. med. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Albert A. Epstein, *Die Wirkung des Pepsins auf das Insulin.* Käufliches Pepsin mit 50% A. extrahiert; Filtrat mit 8fachem Vol. reinem Aceton gefällt. Nd. in W. gel., durch Berkefeldtfilter filtriert u. auf Eis aufgehoben. Lsg. ist stark aktiv u. gut haltbar. „Zufügung dieser Lsg. zu Insulin bei $p_H = 3$ inaktiviert das Pepsin augenblicklich, doch kann das Insulin durch Neutralisation oder Alkalinisierung noch nach 4-tägiger Verdauung bei 37° reaktiviert werden." Es handelt

sich also nicht um Hydrolyse des Insulins, sondern um eine chem. Bindung, die bei geeignetem p_H wieder dissoziiert. (Vgl. entspr. Trypsin-Verss. Amer. Journ. Physiol. **70.** 225; C. **1925.** I. 403.) (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 9—11. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 369. 1925. New York, Labor. of physiol. chem. pathol. dep. Mt. Sinai hosp. Ref. LESSER.) OPPENHEIMER.

F. H. Mac Dougall und **R. G. Green**, *Theorie der elektrischen Leitfähigkeit heterogener Systeme mit besonderer Berücksichtigung der Blutzellensuspension.* Leitfähigkeitsgleichung einer Suspension kugelförmiger Teilchen in einem Medium $R = M \left[\frac{1 + a\left(\frac{S-M}{2S+M}\right)}{1 - 2a\left(\frac{S-M}{2S+M}\right)} \right]$, wobei R, M u. S die Widerstände einer Zelle, die mit der Suspension, dem Medium oder den Teilchen allein gefüllt ist, $a = {}^4/_3\, \pi\, n\, R^3$, wobei n Anzahl der Teilchen in der Vol.-Einheit, R Radius der Teilchen. Prüfung der Gleichung für verschiedene Mengen Erythrocyten in physiol. NaCl-Lsg. Aus einer Reihe von Verss. mit der gleichen Menge Blutkörperchen in verschiedenen isoton. Lsgg. wird der spezif. Widerstand der Erythrocyten zu 2000 Ω (20% Genauigkeit) ermittelt. (Journ. of infect dis. **36.** 330—39. 1925; Ber. ges. Physiol. **32.** 163. 1925. Minneapolis, Dep. of phys. chem. a. bacter. a. immunol. Ref. GYEMANT.) OPPENHEIMER.

Wm. W. Swanson, *Studie über das Vorkommen von Polypeptidstickstoff im Blut.* Vf. studiert den Anteil des N der Wolframsäurefiltrate, die bisher keiner der bekannten Rest-N-Fraktionen zuzuweisen war, in dem er ca. 10 ccm des Filtrats hydrolysiert (mit Baryt), auf 25 ccm auffüllt u. nunmehr die Menge des vorhandenen Aminosäure-N, gegenüber der sofort vorhandenen feststellt. Dieser „Polypeptid-N" macht den größten Teil des bis jetzt unbestimmten N aus. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. **22.** 193—94. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 296. 1925. Minneapolis, Labor. of physiol. chem. a pediat. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

M. Loeper, J. Ollivier und **A. Lesure**, *Veränderungen des Aminosäuregehalts im Blut bei Melanodermien.* Im Anschluß an die Beobachtung der S-Zunahme im Blut bei Melanodermien (vgl. C. r. soc. de biologie **93.** 95; C. **1925.** II. 939) Best. der Aminosäuren im Blut bei entsprechenden Kranken. Im Gegensatz zur Gesetzmäßigkeit der S-Vermehrung fand sich eine äußerst starke Inkonstanz der Aminosäurewerte. (C. r. soc. de biologie **93.** 1290—91. 1925.) OPPENHEIMER.

H. B. van Dyke, *Die Wirkung von Natriumarsenit auf die Blutzuckerkonzentration bei Kaninchen und Hund. Natriummetaarsenit* verursacht nach intravenöser Injektion eine deutliche in der Stärke wechselnde Hyperglykämie, die begleitet ist von einer Verminderung der Alkalireserve. Blutkörperchen u. Hämoglobinbest. zeigen, daß eine Konz.-Änderung des Gesamtbluts nicht vorliegt. Der Mechanismus, der zur Hyperklykämie führt, ist peripher, vermutlich durch Zunahme der Leberglykogenolyse bedingt. Doppelseitige Splanchnicotomie oder einseitige verbundene mit Entfernung der Nebenniere auf der Gegenseite hemmt die Hyperglykämie nicht. Beim Hund ist der Blutzuckeranstieg weniger deutlich als beim Kaninchen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26.** 287—96. 1925. Edinburgh, Dep. of pharmac. Univ.) OPPENHEIMER.

Robert F. Loeb und **Emily G. Nichols**, *Der Einfluß der Proteine auf die Diffundierbarkeit von Calcium.* (Vgl. Ber. ges. Physiol. **28.** 1017; C. **1924.** II. 690.) Serum-Ca ist desto weniger dialysabel, je geringer [H'] der Euglobulin- u. Pseudoglobulinlsg. ist. Je höher die Eiweißkonz., um soweniger Ca diffundiert durch die Kollodiummembran. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 275. 1925; Ber. ges. Physiol. **32.** 289. 1925. New York, Dep. of med., coll. of physic. a. surg. Columb. univ. Ref. RHODE.) OPPENHEIMER.

Decio Lapponi, *Das lipolytische Vermögen des Blutserums in Beziehung zur Flockungsreaktion von Sachs-Georgi.* (Vgl. Annali d'Igiene **34.** 801; C. **1925.** II. 1060.) Aus den im einzelnen wiedergegebenen Beobachtungen werden folgende Schlüsse gezogen: Die Flockungsrk. ist wie diejenige, die mit syphilit. Seren in Ggw. des cholesterinisierten Antigens von SACHS-GEORGI sich ausspricht, an die Ggw. besonderer Lipoidsubstanzen gebunden. Sie umfaßt einen Komplex von Erscheinungen, die gemäß der Flockungsintensität des Serums in verschiedener Weise entweder das Kolloidsystem des Antigens oder dasjenige des Serums erfassen. Die Lysis der Lipoide, welche die kolloidalen Micellen des cholesterinisierten Antigens umkleiden, fehlt ganz mit den Seren, welche die kolloidalen Suspensionen derartigen Extraktes flocken, obwohl in diesen Seren ein lypolyt. Vermögen gegenüber Lipoiden anderer kolloidaler Lipoproteidsysteme vorhanden ist. (Annali d'Igiene **35.** 865—71. 1925. Macerata, Lab. provinc. d'Ig.) SPIEGEL.

Kenji Kobayashi und **Toshiko Shiwotsu**, *Studien über die Lokalisation der Agglutininbildung.* Sitz der Agglutininkörperbildung wird in die Milz verlegt. Nach Milzexstirpation oder Eisenblockierung der Reticuloendothelien ist Antikörperentstehung gehemmt. (Jap. med. world. **5.** 27—32. 1925; Ber. ges. Physiol. **31.** 935. 1925. Tokyo, Kitasato inst. f. infect. dis. Ref. PFEIFFER.) OPPENHEIMER.

Fernand Arloing und **L. Langeron**, *Die Änderungen der anaphylaktogenen Fähigkeiten gewisser Proteinsubstanzen in den Stadien künstlicher Verdauung.* Casein u. Eieralbumin wird trypt. u. pept. verdaut nach 6, 36 u. 120 Stdn. am Meerschweinchen auf die Fähigkeit zu sensibilisieren u. den anaphylakt. Shock auszulösen geprüft. Ebenso wurden Aminosäuren, die durch Caseinhydrolyse gewonnen wurden, herangezogen. Beide Eigenschaften sind voneinander unabhängig. Auch geben die beiden benutzten Substanzen keine ident. Resultate. Im allgemeinen ist die Sensibilisierung an das Originalstadium oder höchstens an einen sehr schwachen Abbau gebunden, während die Auslösung durch weitgehenden Abbau erleichtert wird. (C. r. soc. de biologie **93.** 1305—07. 1925. Lyon, Labor. de méd. exp. et de bacteriol.) OPPENHEIMER.

Fernand Arloing und **L. Langeron**, *Versuche zur Abschwächung der anaphylaktogenen Eigenschaften eines Peptons aus Casein durch Formolzusatz.* Es scheint, als ob ein Formolzusatz von 20—25‰ u. 40-tägiger Einw. sowohl sensibilisierende wie auslösende Fähigkeiten des Peptonpräparats leicht verstärkt, während eine Mischung von 10—15‰ leicht abschwächt. (C. r. soc. de biologie **93.** 1308. 1925.) OPPENHEIMER.

F. Henrijean und **W. Kopaczewski**, *Der Mechanismus der anaphylaktischen Wirkung des eisenhaltigen Mineralwassers.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **92.** 192; C. **1925.** I. 1755.) Meerschweinchen, die subcutan oder intraperitoneal 0,5 ccm des Quellwassers von Spa („Peter der Große") erhielten u. ca. 25 Tage später intravenös Pferdeserum oder vom gleichen W. eingespritzt bekommen, reagieren mit einem anaphylakt. Shock. Auch umgekehrt können die Tiere durch Seruminjektion für das W. sensibilisiert werden. Da vom Fe befreites W. keine anaphylakt. Wrkg. besitzt u. mit verd. kolloidalen Fe-Lsgg. ähnliche Beobachtungen gemacht werden können, wird geschlossen, daß die Ggw. des in kolloidalem Zustand befindlichen Fe im Quellwasser für die Sensibilisierung verantwortlich zu machen ist. Die bei erstmaliger intravenöser Injektion von Mineralwasser auftretenden akuten Erscheinungen, sind durch den CO_2-Gehalt bedingt u. haben mit der Schockwrkg. bei Reinjektion nichts zu tun. (C. r. soc. de biologie **93.** 1251—54. 1925. Lüttich, Labor. de therap.) OPPENHEIMER.

Georges Joannidès, *Ist die Milch eine antitoxigene Substanz?* Wird Diphtherietoxin mit Milch verd., so verliert sie nach einiger Zeit ihre Toxizität, u. zwar um so vollkommener, je länger die Mischung stand. Auch Bouillonkulturen von Diph-

theriebazillen verlieren ihre Giftigkeit, wenn sie einige Tage mit Milchzusatz aufgehoben wurden. Wesentlich ist, daß die Tiere, die mit dem Toxin (in diesem Fall Tetanustoxin, mit welchem die gleichen Erscheinungen beobachtet wurden) gespritzt wurden, trotz des Toxizitätsverlustes, immunisiert sind. Die Antigeneigenschaften werden also durch Milch nicht beeinträchtigt. (C. r. soc. de biologie **93**. 1210—11. 1925. (Athen?) Labor. centr. d'hyg. et Inst. PASTEUR hellénique.) OPP.

Harujiro Uyeda, *Beiträge zur Kenntnis der orthotischen Albuminurie.* Albuminurie nach Stehlordose ist stärker als nach Liegelordose. Es tritt auch Chondroiturie u. Aciditätszunahme des Harns auf. W.-Vers. beantwortet der Orthodiker überschießend. NaCl-Ausscheidung bei Belastung verzögert. Harnstoffelimination beschleunigt. PO_4-, NaCl- u. Harnstoffgehalt fast immer kleiner als normal. Pharmakolog. Prüfung des vegetativen Nervensystems gibt keine einheitlichen Resultate. Bei den meisten Orthodikern läßt sich die Steh- oder Lordosenalbuminurie durch *Atropin* hemmen. (Mitt. a. d. med. Fak. d. Kais. Univ. Tokio **31**. 247—320. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 314. 1925. Ref. GUGGENHEIMER.) OPP.

F. G. Dietel, *Untersuchungen über das Verhältnis vom Blut- zum Liquorzucker und über den diagnostischen Wert der Liquorzuckerbestimmung.* n. Liquorzucker liegt bei 44,2 mg/%. Blutzucker: Liquorzucker verhält sich wie 2 : 1. Dem Blutzuckeranstieg nach Glucosezufuhr folgt auch ein Anstieg des Liquorzuckers. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychat. **95**. 563—87. 1925. Ber. ges. Physiol. **32**. 293. 1925. Zwickau, Krankenstift. Ref. BÜRGER.) OPPENHEIMER.

Bengt Hamilton, *Ein Vergleich der Konzentrationen anorganischer Substanzen in Serum und Spinalflüssigkeit.* Best. von Cl, HCO_3, PO_4, Ca in gleichzeitig entnommenen Blut- u. Liquorproben bei Normalen u. Kranken, besonders Epileptischen. Betrachtung der Verhältniszahlen HCO_3-Fl./HCO_3-Serum, Cl-Fl./Cl-Serum, monovalente Basen Fl./Monovalente Basen-Serum in Hinsicht der Bedeutung der Donnanschen Theorie für das Membrangleichgewicht. Die beiden letzteren Werte sind stets ziemlich konstant, während der erste Wert erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Dafür wurde gefunden, daß der Wert (Cl + HCO_3) Liquor/Serum in ständigem Einklang mit dem Verhältnis der monovalenten Basen stand. (Journ. Biol. Chem. **65**. 101—15. 1925. Boston, HARVARD med. school.) OPPENHEIMER.

Joseph K. Calvin und **Bertha L. Isaacs**, *Untersuchungen über den Harnstoffindex des Speichels bei Kindern.* 5% $HgCl_2$-Lsg. läuft zu 5 ccm Speichel, bis ein Probetropfen mit Na_2CO_3-Lsg. (gesätt. Lsg. wasserfreier Soda oder 20% Na_2CO_3 + 10 aq) einen braunen Nd. gibt. Gefundener Wert mit 20 multipliziert gibt den „Speichelharnstoffindex S". Blutharnstoff soll sich aus S nach der Gleichung $B = (1{,}43 \cdot S) - 34$ berechnen lassen. Unterss. an n. u. kranken Kindern. (Am. jl. of dis. of childr. **29**. 70—77. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 275. 1925. Chicago, Pediat. albuminuria clin. Michael Reese dispens. Ref. BEHRENDT.) OPPENHEIMER.

L. R. Cleveland, *Die Fähigkeit von Termiten, bei reiner Cellulose wohl unbegrenzt zu leben.* Fütterung holzfressender Termiten mit reiner Cellulose 1. aus Baumwolle, 2. aus Holz. Verh. der Kolonietiere zeigt, daß sie mit Cellulose als einziger Nahrung auskommen. Die Cellulose wird nicht unmittelbar von den Termiten, sondern von den ihren Darm bewohnenden Protozoen verwertet. Für den Eiweißaufbau muß hier entweder die Möglichkeit zur Assimilation atmosphär. N bestehen, oder die Tiere müssen fähig sein („entgegen der allgemeinen Ansicht"), Kohlehydrate in Proteine umzuwandeln. Für die erste Möglichkeit spricht, daß in einem abgeschlossenen Raum, in dem die Tiere mit ihrem respirator. Quotienten von prakt. 1 untergebracht werden, bald eine Abnahme des Luftdruckes sich bemerkbar macht. N-Abnahme konnte aber analyt. nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (Biol. bull. of the marine biol. labor. **48**. 289—93. 1925; Ber. ges. Physiol.

32. 230. 1925. Baltimore, Dep. of med. zool. school of hyg. a. publ. health. Ref. BREMER.) OPPENHEIMER.

Blanche Lindsay und **Grace Medes**, *Histologische Veränderungen des Meerschweinchenhodens bei Skorbut und Hunger.* Sowohl bei vollkommenem Mangel wie bei unzureichender Zufuhr von *Vitamin C* verlangsamt sich die Hodenentw., die Samenzellen zerfallen. Bei genügender Zufuhr von Vitamin C werden die Schädigungen rückgängig gemacht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 177. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 258. 1925. Minneapolis, Labor. of physiol.-chem. Univ. of Minnesota. Ref. ROMEIS.) OPPENHEIMER.

George C. Mc Clendon, *Das vermutliche Vorkommen von Xerophthalmie bei Truthühnern.* Es wurde bei jungen Truthühnern eine durch Vollfettkäse u. Eidotter heilbare Augenerkrankung festgestellt, die als Xerophthalmie infolge Kostfehler (partielle Ernährungsstörung) aufgefaßt wird. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 184. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 258. 1925. Ref. WIELAND.) OPPENHEIMER.

Heinr. Maschmeyer, *Forschungen über den Vitamingehalt der Spargelschalen.* Nach Verss. an Tauben enthalten die wss. Auszüge der Spargelschale eine akt. Substanz, die experimentelle Beriberi heilt, bedeutend mehr im w. wss. als im h. wss. Auszuge. Dasselbe zeigte sich auch bei den Gärungen. Durch Siedetemp. wird also das Vitamin-B geschädigt. Da die Wrkgg. beim Tiervers. u. bei der Gärung analog sind, scheint die alkoh. Gärung dem Lebensvorgang höherer Tiere sehr ähnlich zu sein. (Konserven-Ind. **12.** 509—10. 519—20 u. 542—43. 1925.) GROSZFELD.

Rudolf Sucharipa, *Vitamingehalt in Pflanzensäften.* Die Ansicht, daß in k. bereiteten Fruchtsäften die Vitamine haltbarer sind als in gekochten, ist irrig, weil die so nicht zerstörten Oxydasen ziemlich rasch das Vitamin vernichten. Zur Schonung der Vitamine empfiehlt sich dagegen: Rasches Auspressen der Früchte, Auffangen der Säfte in kleineren u. geschlossenen Behältern. Keinen allzugroßen Nachdruck auf Filtration legen, lieber rascher arbeiten. Sofort sterilisieren, aber nur soviel, als unumgänglich nötig ist. Verwendung möglichst saurer Früchte, Zusatz von nicht mehr als 35% Zucker im Endprod., kühle u. dunkle Aufbewahrung. (Konserven-Ind. **12.** 623—24. 1925.) GROSZFELD.

Edgar Zunz, *Untersuchungen über die Wirkung von Narcophin auf die Verdauung des Fleisches bei Hunden.* Verss. an Hunden. Verweildauer gekochten Fleisches nimmt unter *Narcophin* zu, je größer die Dosis war. Mit zunehmenden Dosen steigert sich auch der Gehalt an *Acidalbumin* in den einzelnen Abschnitten des Verdauungskanals. Magen enthält weniger *Proteosen*, mehr *Peptone* u. abiurete Substanzen als in der Norm. Im Darm ist die Veränderung umgekehrt, mehr Proteosen, weniger Peptone u. abiurete Substanzen. Im Magen häufig Vermehrung des NH_3-N u. aliphat. N. (Arch. intern. de pharmacodyn. **30.** 1—63. 1925; Ber. ges. Physiol. **32.** 277. 1925. Brüssel, Labor. de therap. Ref. SCHEUNERT.) OPPENHEIMER.

G. Macciotta, *Der Einfluß der Thymus auf den Kreatininstoffwechsel.* Nach Entfernung der Thymus verschwindet bei jungen Tieren nach initialer Steigerung *Kreatin* aus dem Harn, während *Kreatinin* kaum beeinflußt wird. Die Blutrk. ändert sich parallel: transitor. Steigerung mit der Zunahme, Herabsetzung der Alkalinität mit der Verminderung des Harnkreatins. Der Einfluß der Thymus auf den Kreatininstoffwechsel scheint indirekt über andere endokrine Drüsen zu verlaufen. (Pediatria **39.** 360—71. 1925; Ber. ges. Physiol. **32.** 319. 1925. Sassari, Istit. di clin. pediatr. Ref. NEURATH.) OPPENHEIMER.

Charles Richet fils und **Minet**, *Die „Basalazoturie".* Mit diesem Ausdruck bezeichnen Vff. die „Harnstoffausscheidung pro Tag u. qm Oberfläche unter guten, aber N-freien Ernährungsbedingungen". Bestimmt wird der durch Hypobromit frei

werdende N. Die Oberfläche wird berechnet nach der Formel $10{,}7\sqrt[3]{p^2}$. Best. der Basalazoturie bei n. Hunden, die unter gleichen Bedingungen gehalten werden. Man erhält große individuelle Schwankungen, im Mittel den Wert ca. 7,5. (C. r. soc. de biologie **93**. 1270—71. 1925. Paris, Labor. de physiol. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Jean Dalsace und **Ch. O. Guillaumin**, *Einfluß der Ovariektomie auf den Calcium- und Phosphorstoffwechsel.* Nach Ovarienentfernung wurde in der Mehrzahl der Fälle eine deutliche Senkung des Ca-Gehalts des Blutes u. eine Senkung der vordem aus anderen Gründen bestehenden Hyperphosphatämie beobachtet. (C. r. soc. de biologie **93**. 1209—10. 1925.) OPPENHEIMER.

Hermann Bernhardt und **Carl R. H. Rabl**, *Experimentelle Störungen des Mineralstoffwechsels und ihr Einfluß auf die Wirkung des weißen Phosphors.* Bei ausreichendem Vitamingehalt der Nahrung ermöglichen geringste Mengen von P_2O_5 u. Ca eine n. Entw. der Knochen. Zusatz von 2% *NH_4Cl* dagegen führt trotz gleichen Vitamingehaltes zu schweren Störungen der Verkalkung. Die Wrkg. des weißen P ist weitgehend abhängig vom Mineralgehalt der Nahrung. Das Auftreten rachitisartiger Knochenveränderungen u. Abnahme des Kalkgehaltes gehen einander zeitlich nicht genau parallel. Auch Blutkalk, Blutbild, Leber, Nieren, Herz, Epithelkörperchen u. Schilddrüse wurden untersucht. (Ztschr. f. klin. Med. **102**. 147—73. 1925. Berlin, Charité.) WOLFF.

Hermann Bernhardt, *Zur Wirkung des weißen Phosphors auf den Kalkstoffwechsel.* Bei kalkarm ernährten erwachsenen Hunden übt der weiße P einen deutlichen Einfluß auf den Ca- u. den PO_4-Stoffwechsel im Sinne einer Retention, d. h. Besserung der Bilanz aus. Bei drei erwachsenen, unter NH_4Cl stehenden Menschen besserte weißer P die Kalkbilanz. Die Wrkg. des P setzt schnell ein u. hört mit Aussetzen der Medikation schnell auf; sie ist beim Erwachsenen in vieler Hinsicht von der beim kindlichen Organismus verschieden. (Ztschr. f. klin. Med. **102**. 174—81. 1925. Berlin, Charité.) WOLFF.

Ludwig Heilmeyer, *Klinische Beiträge zur Physiologie und Pathologie der Magensekretion.* Methode zur fraktionierten Ausheberung des Magensaftes nach Probefrühstück von 370 ccm 5% A. unter Zusatz von Indigocarmin. Durch colorimetr. Best. der Farbstoffverdünnung in Pausen von 10 Min. wird die secernierte Menge Magensaft, aus Titration mit NaOH die Menge HCl u. aus beiden die HCl-Konz. des Magensaftes errechnet. Gleichzeitig Gesamt-Cl-Best. Die Verdünnungskurven liegen bei Gesunden u. Magenkranken nicht sehr weit auseinander. Doch zeigen die Fälle, bei denen eine Erhöhung der freien HCl gefunden wird, Neigung zu vermehrter Sekretion, solche, bei denen eine Verminderung oder gar keine HCl gefunden wird, Neigung zu verminderter Sekretion. Der Gehalt an Gesamt-Cl ist in allen Fällen ungefähr der gleiche. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **148**. 273—312. 1925. München, 1. med. Klinik.) MEIER.

K. Sick, *Klinische, experimentelle und histologische Untersuchungen über die Säurevergiftung des Magens.* Bei subakuter Vergiftung mit H_2SO_4 u. HCl werden die patholog. anatom. Veränderungen u. die Änderungen der Beweglichkeit u. der Sekretion des Magens eingehend untersucht. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **148**. 318 bis 343. 1925. Stuttgart, KATHARINEN-Hospital.) MEIER.

Edward A. Doisy, **A. P. Briggs**, **C. J. Weber** und **Irene Koechig**, *Die Bildung von Milchsäure bei pankreaslosen Hunden.* Im *Strychnin*krampf bilden pankreaslose Hunde deutliche Mengen von *Milchsäure*, deren Produktion mit den Muskelkontraktionen zusammenzuhängen scheint, trotzdem die Fähigkeit, Kohlehydrat zu verbrennen, verloren ist, u. vielleicht möglich ist, solange die Muskel einen Glykogenvorrat besitzen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 57—59.

1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 264. 1925. St. Louis, Dep. of biol. chem. a. med. of St. L. a. Washington univ. schools of med. Ref. FLASCHENTRÄGER.) OPPENHEIMER.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (Juli bis September 1925)*. (Vgl. S. 160.) (Zentralblatt f. inn. Med. **46**. 1169—85. 1193—1210. 1925. Bonn.) WOLFF.

T. Hosokawa, *Über die Wirkung von Radiumbromid bei intravenöser und peroraler Zufuhr im Hinblick auf die Verankerung des Radiums im Körper wie auf den intermediären Stoffwechsel.* Nach intravenöser Applikation von $RaBr_2$ ergibt sich eine relativ langdauernde Kumulation des Elements in den Knochen. Körpergewicht sinkt etwa nach Injektion von 30000 ME. pro kg. Trockensubstanz, Cl-Gehalt, Rest-N des Blutes bleiben auch nach 80000 ME. unverändert; der Blutzucker wird etwas vermindert. Nach peroraler Zufuhr sind keine Veränderungen, auch keine Speicherung in den Knochen zu bemerken. (Strahlenther. **19**. 546—58. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 272—73. 1925. Berlin, Exp. biol. Abt. path. Inst. Ref. PINCUSSEN.) OPPENHEIMER.

C. P. Sherwin, *Acetylierung als eine physiologische Reaktion.* Mensch u. Kaninchen entgiften *p-Aminophenylessigsäure* durch Acetylierung, der Hund durch Paarung mit Glykokoll. Die 3 *Aminobenzoesäuren* scheidet der Hund unverändert aus, während Mensch u. Kaninchen solches nur mit der o-Verb. tun u. die beiden anderen acetylieren. *o-Acetylaminobenzoesäure* ist ungiftig u. erscheint rasch im Harn. Die Beobachtung SALKOWSKIS über eine Glykokollverb. im Harn nach Einnahme von m-Aminobenzoesäure kann nicht bestätigt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 182. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 266. 1925. New York, Labor. of biochem. Fordham, Univ. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

Elizabeth M. Koch und **Meyer H. Cahan**, *Die physiologische Wirkung von Furan.* GILMAN u. PICKENS (Journ. Am. Chem. Soc. **47**. 245. 1925; C. **1925**. I. 1303) haben in 5-gliedrigen heterocycl. Verbb. narkot. Eigenschaften entdeckt. *Furan* ist aber als Narkotikum unbrauchbar, da es äußerst giftig ist. Es scheint die Wrkgg. eines allgemeinen Protoplasmagiftes zu besitzen. Bei Inhalation treten Krämpfe auf u. andere Erregungserscheinungen der Medulla. Bei oraler Einnahme werden schwere Schleimhautveränderungen, Blutungen usw. bemerkt u. bei Injektion von 1,5 ccm (10 kg schweres Tier) tritt augenblicklich der Tod ein. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26**. 281—85. 1925. Labor. of pharmacol. Univ. of Illinois.) OPPENHEIMER.

S. Hirayama, *Über die Urethanhyperglykämie beim Kaninchen.* Hyperglykämie nach Urethannarkose auch nach Splanchnicusdurchschneidung. Schutz vor Wärmeverlust verhindert die Glykosurie, nicht aber die Hyperglykämie. (Journ. of biophysics **1**. IV. 1923; Ber. ges. Physiol. **32**. 294. 1925. Tokio. Ref. FROMHERZ.) OPPENHEIMER.

L. Fournier und **P. Mollaret**, *Das Doppelsalz von Gold- und Natriumhydrosulfit in der Behandlung der Syphilis.* Relativ günstige therapeut. Erfolge bei Injektion größerer Dosen auf intravenösem oder intramuskulärem Wege. Das Präparat ist subcutan unbrauchbar u. gibt in kleinen Dosen, die die Allgemeinrkk. der größeren vermeiden, zweifelhafte Resultate. Zur laufenden Verwendung ist es nicht geeignet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 943—45. 1925.) OPPENHEIMER.

Tsunematsu Tsurumaki, *Experimentelle Studien über die Wirkung des Ozons auf das Herz.* Analyse der Ozonwrkg. am isolierten Froschherzen. Rk. ist abhängig von der Konz. u. Dauer der Einw. (Acta scholae med. Kioto **7**. 21—28. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 302. 1925. Kioto, Pharmak. Inst. Ref. ATZLER.) OPP.

M. Fujii, *Über die Wirkung des Adrenalins auf die gefäßverengernde Wirkung des Histamins. Histamin* bewirkt bei Abwesenheit von Adrenalin (Nebennieren-

unterbindung) Blutdrucksteigerung, bei gleichzeitiger *Adrenalin*infusion eine Senkung. (Journ. of biophysics. **1.** XLII—XLIII. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 320. 1925. Ref. Fromherz.) Oppenheimer.

Helen C. Coombs, *Die Wirkung einiger Ergotinderivate bei peripherer vasomotorischer Erschöpfung.* Es gelingt sowohl mit *Adrenalin* wie mit *Tyramin*, nicht so gut mit Mutterkornextrakten, den nach zeitweisem Verschluß der Kopfarterien darniederliegenden Kreislauf nebennierenloser Katzen wieder herzustellen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 327—28. 1925; Ber. ges Physiol. **32.** 399. 1925. New York, Dep. of phys. New York Univ. Ref. Lehmann.) Oppenheimer.

Raymond Hamet, *Über die Umkehr der Blutdruckwirkung von Nicotin, Cytisin und Lobelin durch Yohimbin.* Die durch Yohimbin verursachte Änderung, d. h. paradoxe Wrkg. der Nicotin-, Cytisin- u. Lobelineinflüsse auf den Blutdruck, wird als ein Beweis angesehen dafür, daß die Blutdruckwrkg. dieser Substanzen eine indirekte ist u. durch die erwirkte Adrenalinausschüttung aus den Nebennieren zustandekommt. Die Yohimbinumkehr der Adrenalinwrkg. entspricht der Umkehr durch Ergotamin. (C. r. soc. de biologie **93.** 1274—76. 1925. Paris, Labor. de pharmacol. de la Fac. de méd.) Oppenheimer.

René Hazard und **L. J. Mercier**, *Wirkung der Tropinbase (Tropanol) auf den Kreislauf.* Bei Hunden bewirkt intravenöse Injektion von 0,01—0,05 g pro kg Tropin 1. eine starke vorübergehende Blutdrucksenkung, 2. eine konstante Frequenzverlangsamung u. 3. eine Zunahme der Amplituden an der Carotispulsation, die auf eine Verlängerung der diastol. Phase der Herzaktion schließen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 934—36. 1925.) Oppenheimer.

Sanya Uéda, *Pharmakologische Untersuchungen an Herzstreifen nach Loewe.* Unterss. mit $BaCl_2$ u. *Strophanthin* an Herzstreifenpräparaten, die 6 verschiedenen Abschnitten des Herzens entnommen sind. (Acta scholae med. **6.** 193—223. 1923; Ber. ges. Physiol. **32.** 397. 1925. Kioto, Pharmak. Inst. Ref. Braun.) Oppenh.

D. C. Walton und **M. G. Witherspoon**, *Hautresorption verschiedener Gase.* *HCN* u. H_2S werden von der Haut des Hundes u. Meerschweinchens resorbiert. Ob die Wrkg. eine tödliche ist oder nicht, hängt im Falle HCN allein von der Konz. des Gases ab, u. im Fall H_2S treten tödliche Wrkgg. nur ein, wenn große Partien der Haut mit dem reinen Gas in Berührung kommen. *CO* scheint von der Haut aus nicht resorbiert zu werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26.** 315—24. 1925. Edgewood, Med. res. divis.) Oppenheimer.

Adriano Ceresoli, *Die Cholesterinämie bei der akuten und chronischen Bleivergiftung.* Bei dem Verh. des Cholesterins in der Pb-Vergiftung spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Für die Entstehung einer Hypercholesterinämie oder Hypocholesterinämie — beides kommt je nach dem Stadium der Vergiftung u. den verschiedenen Einflüssen vor — sind in der Hauptsache entscheidend die Entgiftungsvorgänge, zu denen Cholesterin gebraucht wird, u. der Grad der Nephritis, zu dem die Intoxikation führt. Tierverss. u. Verss. am Menschen. (Clin. med. ital. **55.** 99—105. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 298—99. 1925. Milano, Istit. clin. di perfezion. e clin. d. malatt. profess. Ref. Schmitz.) Oppenheimer.

Theodor Saling und **Margarete Bayer**, *Über die Einwirkung des mit Salvinol behandelten Trinkwassers auf Vögel.* Das von der *Degesch* (Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung) in Frankfurt a. M. neuerdings hergestellte Salvinol hat sich nach früheren Verss. der Vff. als Bekämpfungsmittel der Stechmückenbrut geeignet erwiesen. Die jetzigen Verss. sollen die Wrkg. eines mit wechselnden Mengen von Salvinol versetzten Trinkwassers speziell auf Vögel zeigen. Dabei wurde gefunden, daß alle Befürchtungen hinsichtlich einer der Vogelwelt durch die Mückenbekämpfung auf dem Wege der Überschichtung des W. mit dem ölartigen Präparat

drohenden Gefahr (Vergiftung!) völlig gegenstandslos sind. (Desinfektion **10.** 171 bis 174. 1925. Berlin-Dahlem, Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) SPLITTGERBER.

Max und **Michel Polonovski**, *Über eine Gruppe von Alkaloidderivaten mit verminderter Toxizität.* Die pharmakodynam. Unters. des *Geneserins* oder *Eserin-N-oxyds* (vgl. POLONOVSKI u. NITZBERG, Bull. Soc. Chim. de France [4] **19.** 27; C. **1916.** I. 710) hat gezeigt, daß dasselbe in physiolog. u. besonders therapeut. Hinsicht dem Eserin gleicht, dagegen eine sehr geringe Toxizität besitzt. Bei den vor kurzem (C. r. d. l'Acad. des sciences **180.** 1755; C. **1925.** II. 725) beschriebenen N-Oxyden der Brechnuß- u. Tropanalkaloide findet sich dieselbe Erscheinung wieder, d. h. sie weisen bei stark verminderter Toxizität die Eigenschaften der Grundalkaloide auf. Offenbar liegt hier ein allgemein gültiges Gesetz für die N-Oxyde wirksamer Alkaloide vor, welche Vff. unter der Bezeichnung *Genalkaloide* zusammenfassen. Die Verminderung der Toxizität, hervorgerufen durch die Blockierung des bas. N durch O, schließt die Hypothese einer völligen u. umfassenden Red. im Organismus aus. Trotzdem muß, da die physiolog. Wrkg. fast unvermindert ist, eine Red. stattfinden; wahrscheinlich wird das wirksame Alkaloid langsam, aber kontinuierlich in kleinen Mengen in Freiheit gesetzt. — Verss. an Hunden (intravenös) ergaben, daß folgende Mengen in g pro kg Körpergewicht noch nicht tödlich wirkten (ausgenommen Genostrychnin): Geneserin 0,02; Genatropin 0,20; Genhyoscyamin 0,15; Genoscopolamin 0,20; Genostrychnin 0,02. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 887—88. 1925.) LINDENBAUM.

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. V. Howell, *Notizen über Kieselsäuregallerte als ein Hilfsmittel beim Filtrieren.* Kieselsäuregallerte kann an Stelle von gereinigtem Talkum bei wss. Zubereitungen gebraucht werden; sie erfordert hierbei nur etwa $^1/_3$ der sonst erforderlichen Menge u. verringert die Zeit bei der Darst. von Präparaten, da sie die Filtration beschleunigt. Bei alkoh. Präparaten nimmt es den Platz von Talkum nicht ein. A. bewirkt auf Kieselgallerte ein Aufbrausen u. eine Temp.-Steigerung. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14.** 704—06. 1925.) DIETZE.

Th. Sabalitschka, *Die Adsorption von Alkaloiden u. dgl. durch Süßholzpulver und Cenomasse unter Berücksichtigung der Pillenbereitung.* Um die Adsorption von Alkaloiden bei der Bereitung von Pillen zu vermeiden, empfiehlt Vf. an Stelle des Süßholzpulvers Hefepulver, daß unter der Bezeichnung *Cenomasse* als Hefeextrakt (Herst. Chem. Fabrik Cyma) in den Handel gebracht wird. (Dtsch. med. Wchschr. **51.** 2029—30. 1925. Berlin.) FRANK.

Harriet V. Snidow und **H. A. Langenhan**, *Eine pharmazeutische Studie von Acetylsalicylsäure.* Das Verh. von Acetylsalicylsäure gegen Hexamethylentetramin, Chininsulfat, Salol, Euchinin, Caffeincitrat, Phenacetin, Extract. Strychni, $NaHCO_3$, Antipyrin, MgO, Na-Citrat, K-Acetat, Na-Phosphat, Borax, Pb-Acetat, Phenol u. Acetanilid wird beschrieben. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **14.** 694—703. 1925. Seattle [Wash.], Coll. of Pharm.) DIETZE.

Serena de Paoli, *Praktische Bemerkungen zur Blausäuredesinfektion.* Für die Vernichtung von Wanzen in aus Eisenröhren gebauten Betten zeigte sich die Vergasung mit HCN wirksam, wenn für 1 cbm Raum 18 g KCN benutzt wurden. In Spalten u. Rissen von Fensterrahmen wurden die Tiere dabei nicht getötet. Die Rahmen mußten erhitzt u. mit Petroleum gewaschen werden. (Annali d'Igiene **35.** 872—75. 1925. Venedig, Osp. marino.) SPIEGEL.

Marianne Winter, *Prüfung des Desinfektionsmittels „Serapid".* *Serapid* (Chem. Fabrik Aubing, München), ist die Verb. eines Säureamids mit unterchloriger Säure.

Es kann als Desinfektionsmittel im großen, im besonderen für Schlachthöfe sehr empfohlen werden; es wirkt stark desinfizierend vegetativen Bakterienformen gegenüber u. verhindert, daß Sporen, die einmal mit dem Mittel in Berührung gekommen sind, wieder auskeimen. (Desinfektion **10.** 158—59. 1925. Tübingen, Hygienisches Institut.) HÜCKEL.

Maria Clotilde Bianchi, *10—20—25%ig. Jodöl. Methode zur Herstellung (gegründet auf die Bindung von Jod an Eucalyptol.)* In gut verschließbaren Glaskolben von 300 ccm Fassungsraum werden 20 g resublimiertes Jod u. 30 ccm Eucalyptol (D_{15} 0,930) bis zur Lsg. des Jods geschüttelt. Die Farbe der Lsg. geht über Braunrot, Gelbrot in Dunkeloliv, nach einiger Zeit erstarrt die Fl. zu kleinen schwarzen prismat. Krystallen, welche nach dem Trocknen grünen Metallglanz zeigen. Zugaben von 180 ccm Öl u. Erwärmen auf 120° bis zur gelbbraunen Lsg. Tierkohlebehandlung führt die Färbung in Rötlichgelb über. Das Öl enthält 10% Jod, hat D_{15} 0,980—0,985, schwachen Metallgeruch u. aromat. Geruch, läßt sich bei 100° sterilisieren u. gibt keine Rk. auf freies Jod. In analoger Weise werden 20- u. 25%ig. Lsgg. hergestellt. (Giorn. Farm. Chim. **74.** 249—51. 1925.) GRIMME.

J. J. L. Zwikker, *Mitteilung über Erfindungen und Patente auf pharmazeutischem und verwandtem Gebiete.* Es werden insekticide Mittel behandelt. (Pharm. Weekblad **62.** 1322—27. 1925.) SPIEGEL.

Arthur Garfield Smith, Oak Park, Illinois, V. St. A., *Kosmetisches Mittel.* Zu dem Ref. nach Can. P. 248504; C. **1926.** I. 1070 ist nachzutragen, daß das pulverförmige Prod., auf die menschliche Haut aufgebracht, üble Ausdünstungen u. andererseits Entzündungen der Haut beseitigt. (**A. P. 1558405** vom 6/3. 1924, ausg. 20/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

J. Plotnikow, *Über Wärmreguliervorrichtung.* Es werden 3 Wasserthermostaten beschrieben, welche gestatten, rasch Tempp. einzustellen. Die beiden ersten beruhen darauf, daß das W., welches einen Wasserregulator durchfließt, in einer Cu-Spirale durch einen Brenner, dessen Gaszufluß durch einen Gasregulator geregelt wird, erhitzt wird. Die dritte Konstruktion beruht auf der Erwärmung einer Wassermenge durch einen elektr. Heizkörper, der verstellbar angebracht ist u. dessen Stromstärke durch einen Widerstand geregelt werden kann. Auch hier wird der Durchgang des W. durch einen Regulator eingestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 642—43. 1925. Zagreb, Techn. Hochschule.) ENSSLIN.

—, *Mahleinrichtung für das Laboratorium. Eine neue handliche Mühle.* Die Einrichtung (Firma A. GALLENKAMP & Co., London) besteht aus einer Mühle für kleine Mengen, Antriebsmotor u. Schaltbrett. (Chem. Age **13.** 600. 1925.) JUNG.

Piedallu, *Neuer Apparat für die Serienextraktion in der Wärme.* Der App. besteht im wesentlichen aus einem mit dem Wasserbad zum Erhitzen der Soxhlets verbundenem Kühlrohr mit mehreren seitlichen Ansätzen, das bei der Rückgewinnung des Lösungsm. als Kühler dient. Vorteile gegenüber den üblichen Soxhletbatterien: man kann gleichzeitig mehrere Kölbchen mit nur einem Kühler u. in eine Vorlage abdest.; das Abdest. des Lösungsm. auf dem gleichen Wasserbad vornehmen; der App. erfordert keine Aufsicht. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9.** 38—39. 1925. RIESS.

Hans Schmick, *Über Temperaturmessungen mit Ardometer und Glührohr.* Bei der Temp.-Messung mit Ardometer u. Glührohr wird auch bei größerer Einbautiefe meist die mittlere Wandtemp. des Ofens gemessen, die erheblich unter der

im Innern des Ofens herrschenden, mit dem opt. Pyrometer zu ermittelnden Temp. liegt. (Arch. f. Wärmewirtsch. **6.** 331—33. 1925. SIEMENS & HALSKE A.-G., Siemensstadt.) R. SCHMIDT.

Annemarie Katsch, *Neue Methode zur Darstellung von Vorgängen in Entladungsgefäßen.* Als Indicator der Elektronenbewegung in Entladungsgefäßen werden die durch Elektronenstoß hervorgerufenen Anregungserscheinungen an Gasresten von sehr niedrigem Druck (10^{-4}—10^{-5} mm Hg) benutzt. Es wurden Gasreste verwendet, die während des Evakuierungsprozesses selbst erzeugt, u. zwar im wesentlichen von der Erdalkalioxydkathode abgegeben wurden. Im Gegensatz zu den früheren Verss. (Ztschr. f. Physik **32.** 287; C. **1925.** II. 679) wurden jetzt die beiden plattenförmigen Elektroden rechtwinklig angeordnet, während die Glühkathode symmetr. zwischen beiden Platten angebracht wurde. Die Natur der Vorgänge in den Entladungsröhren wird durch weitgehende Veränderungen der Potentiale an den Elektroden untersucht u. im Anschluß an eine Äußerung von GÜNTHERSCHULZE wird als wahrscheinlich angenommen, daß die drei verschiedenen Arten der Anregung verursacht werden, 1. durch Elektronen, 2. durch negative Ionen, 3. durch positive Ionen. (Ztschr. f. techn. Physik **6.** 595—98. 1925.) SITTIG.

Allen Garrison, *Eine Methode zur Messung der relativen Oberflächenladungen an Elektrolyten.* Vf. bestimmt die relativen Oberflächenladungen unter Benutzung einer Art Kondensator. Die eine Platte des Kondensators ist eine Kupferplatte, welche beweglich angeordnet ist, um sie der anderen Kondensatorhälfte, die aus der Oberfläche des Elektrolyten besteht, nähern bezw. entfernen zu können. Der Elektrolyt befindet sich in einem gut isolierten Gefäß u. er ist leitend mit einer 0,1-n. Calomelelektrode verbunden. Durch ein in den Stromkreis eingeschaltetes Potentiometer ist das Potential meßbar, u. durch ein Quadrantenelektrometer ist der Strom meßbar. Die untersuchten Elektrolyte wurden in Beziehung gesetzt zum reinen W., u. es zeigte sich, daß stets die ersten Spuren des Elektrolyten auf die Ladung den größten Einfluß ausüben. Die sich dabei ergebenden Kurven ähneln stark den bekannten Absorptionskurven. (Journ. Physical Chem. **29.** 1517—22. 1925. Houston, Texas.) HAASE.

Th. G. E. Hoedt, *Caporit für Rindenuntersuchung.* Das Präparat von BAYER wird an Stelle von NaClO zur Aufhellung der mkr. Präparate empfohlen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **9.** 909—10. 1925. Malang.) GROSZFELD.

Leopold J. Busse, *Die Analysenquarzlampe.* Beschreibung der Verwendungsmöglichkeiten der Quarzlampe zur Analyse u. Erkennung von Verfälschungen. Vermittels eines Filters werden nur ultraviolette Strahlen durchgelassen, welche auf das Auge dunkel wirken, die Stoffe aber zur Fluorescenz anregen. (Umschau **30.** 15—17.) ENSZLIN.

Hans T. Stern, *Eine einfache Salzbrücke.* Die von dem Vf. beschriebene Salzbrücke für *elektrometr. Messungen* vermeidet die Fehler der bisherigen Methoden, indem sie die zur Leitung bestimmten Lsgg. direkt, ohne poröses Zwischenmaterial, aneinander grenzen läßt. Der Heber besteht aus einem h-förmigen Gefäß, dessen untere beide Schenkel capillar ausgezogen sind, u. dessen oberer Schenkel durch einen Glashahn verschlossen werden kann. Der eine untere Schenkel wird mit gesätt. KCl-Lsg. gefüllt, durch den anderen saugt man die zu untersuchende Lsg.; sobald die beiden Flüssigkeitsniveaus sich vereinigt haben, schließt man den Hahn, u. die Brücke ist für lange Zeit gebrauchsfertig. (Journ. Physical Chem. **29.** 1583—84. 1925. New Jersey.) HAASE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Nobuji Sasaki, *Neue maßanalytische Bestimmung von Jodiden.* Das Jodid wird in saurer Lsg. durch überschüssiges $K_2Cr_2O_7$ in freies Jod u. das restliche

$K_2Cr_2O_7$ durch überschüssiges Ferrosalz zu Chromisalz umgewandelt. Die Rk. zwischen Jodid u. Ferrisalz geht bei Ggw. von Ferrosalz nur sehr langsam vor sich, ebenso die Rk. zwischen Jod u. Ferrosalz. — 300 ccm der höchstens 1 mg Äquivalent Jodid enthaltenden Lsg. werden in einem mit eingeschliffenem Stopfen geschlossenen Gefäß zuerst mit ca. 60 ccm 6-n. H_2SO_4 u. 10 ccm 10-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., dann nach 10—60 Sek. mit 20 ccm ca. 5-n. Mohrscher Salzlsg. versetzt u. sofort mit Thiosulfatlsg. titriert. Die Ggw. einer dem Jodid äquivalenten Menge Bromid u. der 40-fachen Menge Chlorid ist für die Best. unschädlich; verdünntere Jodidlsgg. können noch mehr von diesen Salzen enthalten, die Einwirkungsdauer des $K_2Cr_2O_7$ ist dann möglichst zu verkürzen; das direkte Sonnenlicht ist stets zu vermeiden. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto Serie A. **9**. 29—32. 1925.) R. SCHMIDT.

I. M. Kolthoff, *Die argentometrische Titration von Jodid.* Die durch Cl′ u. Br′ bedingte Störung (vgl. Pharm. Weekblad **58**. 917; C. **1921**. IV. 557) wird durch Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$ zurückgedrängt, indem dadurch der p_H auf ca. 9 gebracht wird: Zu 25 ccm 0,1-n. Jodid setzt man 1 Tropfen 0,1-n. KJO_3 u. einige Tropfen 4-n. H_2SO_4, worauf sich J_2 abscheidet (Gelbfärbung). Dann fügt man Stärke u. 5—10 ccm 2-n. $(NH_4)_2CO_3$ zu u. titriert mit 0,1-n. $AgNO_3$, bis der Nd. über Grau rein gelb worden ist. Der Umschlag tritt etwa um 0,15 ccm (= 0,6%) zu früh ein. Im Filtrat kann man Jodidspuren noch mit $AgNO_3 + NH_3$ nachweisen, auch durch Ansäuern der Lsg. (Blaufärbung). Die Methode hat den Vorteil, daß zunächst alles Jodid, dann erst die andern Halogenide gefällt werden. Weiterer Zusatz von $NaHCO_3$ verbessert das Ergebnis, vermindert aber die Schärfe des Umschlages. (Pharm. Weekblad **62**. 1309—12. 1925. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

O. Kallauner, *Zur Trennung kleiner Mengen Calcium von großen Mengen Magnesium.* (Vgl. RODT u. KINDSCHER, Chem.-Ztg. **48**. 953; C. **1925**. I. 871; HEILINGÖTTER, Chem.-Ztg. **49**. 241; C. **1925**. I. 2251; BACH, Chem.-Ztg. **49**. 581; C. **1925**. II. 1617). Vf. verweist auf frühere Arbeiten (KALLAUNER u. PRELLER, Chem.-Ztg. **36**. 462; C. **1912**. I. 2071), deren Schlußfolgerungen sich in der Praxis bei Magnesitanalysen bewährten. (Chem.-Ztg. **49**. 1005. 1925.) JUNG.

J. H. de Boer, *Empfindliche Farbreaktionen auf Zirkonium, Hafnium und Fluor mittels Oxyanthrachinonen.* (Vgl. S. 335.) *Alizarinsulfonsäure* in saurer Lsg. ist ein gutes Spezialreagens auf *Zr*. Die rotviolette Verb. in stark saurer Lsg. wird durch geringe Mengen F^- hellgelb gefärbt. Auf diese Rkk. gründend, gibt Vf. ein ziemlich genaues Titrationsverf. von Zr mittels *NaF*-Lsg. u. Alizarinsulfonsäure als Indicator an. Dabei muß anwesendes Ferrisalz vorher durch $SnCl_2$ reduziert werden. Ggw. von Ti, Ce, Er, Mn, Y u. Al stören nicht, wohl aber Th. Auch andere Oxyanthrachinone mit OH-Gruppen in 1,2-Stellung, wie *Alizarin, Purpurin, Rufigallussäure* u. *Alizarinblau-S* geben mit Zr-Lsgg. spezif. Färbungen. *Chinizarin, Purpuroxanthin* u. *Hystazarin* zeigen ein abweichendes Verh. *Hf* geht in fast allen Eigenschaften dem Zr parallel, es ist aber ein deutlicher Unterschied dieser Elemente bei der Farbrk. mit Rufigallussäure in KOH zu beobachten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 1071—76. 1925. Eindhoven, Lab. d. PHILIPS Glühlampenfabrik.) ULMANN.

Robert E. Sullivan und **Hiram S. Lukens**, *Elektrolytische Bestimmung von Zink in Zinkerzen.* 3—4 g des fein gepulverten Minerals werden mit 10 ccm konz. HNO_3 behandelt u. die verd. Lsg. mit einem Überschuß von Kalilauge (20 : 100) versetzt. Der Nd. wird mit dem ungel. Rückstand in einen Goochtiegel filtriert, mit konz. HCl behandelt u. die Lsg. mit NH_4OH gefällt. Nach dem Filtrieren werden die Filtrate vereinigt, auf 350 ccm verd. u. mit einem rotierenden Nickeltiegel als Kathode u. 2 Pt-Anoden mit 8 Amp. u. 5—6 V etwa 45 Min. elektrolysiert. (Chem. News **131**. 321—24. 1925. Univ. of Pennsylvania.) R. SCHMIDT.

Otto Ruff und **Bruno Hirsch**, *Studien über fraktionierte Fällung. II. Topochemische Einflüsse, am Beispiel der Trennung von Mn und Zn mit Na_2S.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **146.** 388; C. **1925.** II. 1700.) Die Trennung von Zn u. Mn aus gemeinsamer Lsg. durch fraktionierte Fällung mit Na_2S wird behindert, durch die Neigung des ZnS, MnS mechan. einzuschließen. Die ZnS-Moll. legen sich wahrscheinlich um gleichzeitig mit Ihnen ausgeschiedene MnS-Moll., in so dichter u. wohlgeordneter Schicht, daß sie den Zutritt von $Zn^{\cdot\cdot}$ zu den MnS-Kernen hindern. — Bezüglich des Umsatzes von MnS mit $Zn^{\cdot\cdot}$ wurde festgestellt, daß ein solcher um so weiter geht, je niedriger die Temp. der Herst., je geringer das Alter u. je feiner die Zerteilung des MnS sind, u. daß er unabhängig von der Konz. an $Zn^{\cdot\cdot}$ wahrscheinlich stets zu einer ähnlich dicken ZnS-Schicht um die MnS-Häufchen führt.

Das Studium der fraktionierten Fällung führte zu dem Ergebnis, daß diese um so besseren Erfolg bringt, je größer das Verhältnis $Zn^{\cdot\cdot}:Mn^{\cdot\cdot}$ in der Lsg., je verdünnter die Na_2S-Lsg., je besser die Rührwrkg. u. besonders je niedriger die Fällungstemp. ist, daß aber die Ggw. von neutralen Alkalisalzen in der Lsg. u. nachträgliches besonders gründliches Auswaschen der Bodenkörper an deren Zus. nicht viel verbessern. — Unter Berücksichtigung der aufgezählten Bedingungen lassen sich Mn u. Zn durch fraktionierte Fällung ihrer Sulfatlsgg. mit Na_2S-Lsg. so trennen, daß das ZnS weniger 0,2% Mn enthält (Kurven u. Tabellen im Original). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150.** 84—98. 1925. Breslau, Techn. Hochschule.) FREITAG.

G. H. Stanley, *Bestimmung der Platinmetalle in Proben.* Zur Best. der Pt-Metalle wird die Methode von E. A. SMITH angewandt. Die Kupellation wird bis zur Entfernung von $^2/_3$ des Pb fortgesetzt u. bei höherer Temp. beendet. Das Korn wird gewogen mit 10mal soviel Ag als Pt versetzt u. geschmolzen. Nachher wird es mit 15 ccm H_2SO_4 (9 Teile H_2SO_4 u. 1 Teil W.) 15 Min. gekocht, darauf 5 ccm konz. H_2SO_4 zugegeben. Es lösen sich Ag, Rh u. Pd. Der Rückstand wird gewogen (*a*). In Königswasser löst sich Au, Pt u. etwa Ir u. Ru. Die Lsg. wird mit HCl erhitzt u. mit NH_4Cl das Pt, Ir u. Ru gefällt. Der Nd. in H_2SO_4 aufgenommen, mit H_2S gefällt u. mit Pb unter Zugabe von Ag verschlackt. Nach dem Zerkleinern u. Kupellieren wird das Pt gewogen. Aus dem Filtrat des Nd. mit NH_4Cl wird das Au in alkal. Lsg. mit H_2O_2 gefällt, kupelliert u. gewogen (*c*). Aus der Lsg. mit dem Ag, Rh u. Pd wird das erstere mit HCl gefällt u. im Filtrat Pd u. Rh mit Zn-Staub gefällt, mit verd. HCl gewaschen, mit Pb kupelliert u. gewogen (*b*). $(a + b) - c$ ergibt dann den Gehalt an Pt-Metallen. (Engin. Mining Journ.-Press **120.** 972. 1925.) ENSZLIN.

Mary G. Keyes, *Anfertigung von Gesteinsdünnschliffen. I. Gewöhnliche Methoden. II. Spezielle Methoden.* Beschreibung der Arbeitsweise bei n., zerklüfteten u. brüchigen Gesteinen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **10.** 538—50. 1925. Washington, Carnegie Inst.) ENSZLIN.

H. Hunkel, *Moderne Untersuchung von Laugenzuflüssen mit Hilfe elektrischer Verfahren.* Um die Lage u. Mächtigkeit laugenführenden Gesteins zu bestimmen u. somit die Gefahr der Laugeneinbrüche in Kalibergwerke zu vermindern, bediente sich Vf. zweier elektr. Verff. Er bestimmte zunächst mit Hilfe der Widerstandsmessung, ob die laugenabgebenden Stellen einerseits unter sich verbunden sind u. andererseits, ob sie in direkter leitender Verbindung mit den Tageswässern stehen. Ferner konnte er durch Messung der Übergangswiderstände an den Elektroden in verschiedenen Tiefen des Gesteins feststellen, welche Teile des Gesteins laugeführend sind u. welche Mächtigkeit diese Schichten besitzen. Endlich konnte auch durch Best. u. Aufsuchen von Linien gleicher elektr. Spannung die Faltung des laugeführenden Gesteins gefunden werden. (Kali **20.** 1—3. Frankfurt a. M.) HAASE.

Organische Substanzen.

Giovanni Romeo und **Elena D'Amico**, *Die Einwirkung von Sulfiten und Bisulfiten auf Aldehyde und Ketone und ihre Anwendung zur quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen.* Vff. beschreiben ein Verf. zur titrimetr. Best. von *Aldehyden* u. *Ketonen* (auf letztere jedoch nicht in allen Fällen anwendbar) mit Rosolsäure als Indicator, welches auf der Rk. dieser Verbb. mit Na-Sulfit u. Na-Bisulfit beruht. Die Ketone reagieren (mit einigen Ausnahmen) wie die Aldehyde, aber langsamer. Aldehyde mit aliphat. Doppelbindungen im Mol. reagieren mit Bisulfit in Ggw. von neutralem Sulfit nach folgender Gleichung:

$$R \cdot CH : CH \cdot CHO + NaHSO_3 + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow$$
$$R \cdot C_2H_3(SO_3Na) \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na + NaOH,$$
$$NaOH + NaHSO_3 = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Ein Aldehyd mit einer aliphat. Doppelbindung verbraucht demnach bei der Titration (in Ggw. von Sulfit u. Rosolsäure) 2 Moll. Bisulfit. Analog reagieren die Aldehyde mit mehreren Doppelbindungen. Beschrieben wird die Anwendung des Verf. beim *Zimtaldehyd* u. *Pulegon.* (Annali Chim. Appl. **15.** 320—30. 1925. Messina, Chem. Lab. der Handelskammer.) ZANDER.

Earl L. Whitford, *Eine gasometrische Methode für die Bestimmung von Essigsäureanhydrid.* Das Verf. beruht auf der Zers. von *Oxalsäure* durch Essigsäureanhydrid in Pyridinlsg. nach $(CO_2H)_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CO + CO_2 + 2CH_3 \cdot CO_2H$; vgl. S. 1570. Wasserfreie Oxalsäure wird mit sorgfältig getrocknetem, mit CO u. CO_2 gesättigtem Pyridin geschüttelt u. ca. 0,2 g des zu untersuchenden Essigsäureanhydrids zugefügt. Die Rk. ist nach ca. 15 Min. beendet. Das entwickelte Gas wird in einer 100 ccm-Bürette über mit CO u. CO_2 gesättigtem W. gemessen u. auf Essigsäureanhydrid umgerechnet. Reines Essigsäureanhydrid (WALTON u. WITHROW, Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 2689; C. **1924.** I. 1696) gab 100,1; 99,9 u. 100,0%, ein 92%ig. Handelsprod. gab 91,9 u. 92,1% Essigsäureanhydrid. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2939—40. 1925. Madison [Wisc.] Univ.) OSTERTAG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

William Arthur Roach, *Laboratoriumsapparat zum nassen Verreiben von pflanzlichen Geweben unter Ausschluß der Luft.* Beschreibung des App. an Hand von 2 Abb. (Biochemical Journ. **19.** 783—86. 1925. Harpenden, Exp. Stat.) HESSE.

Jean La Barre, *Über die Inaktivierung des Atropinsulfats im Kaninchenserum.* Besprechung der chem. u. physiol. Methoden des *Atropin*nachweises. Vf. benutzt die VITALI-Rk., die Best. mit K_2HgJ_4 u. $KJBiJ_3$ (DRAGENDORFF) ferner die Aufhebung der Atropinwrkg. durch Pilocarpin am isolierten Kaninchendarm, die zu einer Grenzwertbest. ausgearbeitet wird. Durch Extraktion kann aus einer Mischung von Kaninchenserum u. Atropin, die 2 Stdn. bei 38° gestanden hat, nur 40% Atropin wiedergewonnen werden. Daß diese Inaktivierung nicht — wie behauptet — auf Adsorption beruhen kann, wird in Verss. mit Ultrafiltration gezeigt. Während aus Ochsenserum nahezu die zugesetzte Atropinmenge vollkommen erhalten wird, sind aus Kaninchenserum nur 60—65% auf diese Weise zu holen. Es können also nur sehr geringe Alkaloidmengen adsorbiert sein. Daß es sich im Kaninchenserum um Spaltung des Atropinmoleküls handelt, wird vollends bewiesen, durch die Isolierung von *Tropin*, daß als Chloroplatinat identifiziert werden konnte. Die Methode der Isolierung u. Trennung von Atropin beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Basen in Ä. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26.** 259—79. 1925. Edinburgh, Dep. of pharmacol. Univ.) OPPENHEIMER.

René Fabre, *Beitrag zur Kenntnis des Hämatoporphyrins.* Das von BAYLE u. FABRE (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 2181; C. **1924.** II. 1158) ausgearbeitete

Verf. der Unters. des durch die Hg-Linie 3650 erzeugten Fluorescenzspektrums läßt sich zum Nachweis u. zur Best. des *Hämatoporphyrins* in Körperorganen gut verwenden. Die Fluorescenz einer absol. alkoh. Lsg. dieses Stoffes ist am stärksten bei einer Verdünnung von ca. 1 : 8000. Das Maximum der Kurve liegt konstant bei $\lambda = 6350$. Als prakt. Beispiel wird die Best. des Hämatoporphyrins in den Harderschen Drüsen von weißen Ratten angeführt; bei einem mittleren Gewicht beider Drüsen von 0,18 g schwankte der Gehalt zwischen 1,25 u. 1,50 $\times 10^{-5}$ g. Dieses Verf. ist viel empfindlicher als die Best. der Absorptionskurve im sichtbaren Teil des Spektrums. Nach 8-std. Bestrahlung mit der Hg-Lampe ist die opt. D. einer 0,5%ig. alkoh. Lsg. derartig vermindert, daß die Absorptionskurve auf eine Gerade reduziert ist, während das Fluorescenzspektrum, wenn auch weniger intensiv, doch noch sehr charakterist. hervortritt u. erst nach 10—12-std. Bestrahlung einer Lsg. 1 : 2000 verschwunden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 623—25. 1925.) LINDENBAUM.

S. Mutermilch und **A. Compagnon**, *Einige Angaben über das Meinicke-Antigen und über die günstigsten Bedingungen für den Verlauf der Trübungsreaktion.* Prüfung von Toluolbalsam verschiedener Herkunft ergab, daß nicht alle Sorten für die Rk. brauchbar sind. Im Vergleich mit dem Originalreagens gab nur ein Präparat von bestimmter Farbe, dessen Abstammung nicht festgestellt werden konnte u. definierende Charakteristica nicht angegeben werden, gute Resultate. Statt des MEINICKE-Antigens konnte das Antigen von BORDET u. RUCLENS gebraucht werden, wenn durch 96% A. richtig (1 : 1) verd. wurde. Am Cholesterinzusatz darf nichts geändert werden. Vorschrift: Antigen: 10 ccm (1 : 1 mit 96% A.), 1% Cholesterin in A.: 0,8 ccm, 10% Toluolbalsam in A.: 0,8 ccm. Serum 0,1—0,4 ccm. NaCl-Konz. darf nicht unter 2%, die Rk.-Temp. nicht unter 40—45° sinken; ein Übersteigen dieser Werte bis zu 10% bezw. 60° stört den Gang u. Ausfall der Rk. nicht. (C. r. soc. de biologie **93.** 1224—26. 1925.) OPPENHEIMER.

E. Hoen, **W. Zipp** und **L. Tschertkow**, *Die Wertbestimmung des Diphtherieheilserums mittels der Präzipitationsmethode.* Da die Methode von RAMON ständige Beobachtung während 3—18 Stdn. erfordert u. offenbar der Zustand des Mediums die Hauptrolle bei der Flockenbildung spielt, wählen Vff., um einen schädlichen Einfluß des Mediums zu verhüten, das Verf. der Aufschichtung von Diphtherietoxin auf verschiedene Serumverdünnungen. Um diese ständig von höherer D. zu halten, werden sie mit 5%ig. NaCl-Lsg. zubereitet u. mit dem gleichen Vol. 40%ig. n. Pferdeserum (vorher auf Abwesenheit von Antitoxin u. unspezif. Präzipitinen geprüft) versetzt. Der Präzipitationsring tritt auch bei den stärksten Serumverdünnungen im Laufe von höchstens 6 Stdn. auf. Die Grenze der Verd. ist konstant, während Verd. des Toxins schädlich ist. Es muß ein Standardtoxin benutzt werden, charakterisiert durch sein *Lp*, d. h. durch die Minimalmenge von Antitoxineinheiten, die nach 6 Stdn. einen Präzipitationsring damit erzeugt. Die Trübung mit Toxin ist als spezif. anzusehen, wenn das unverd. Serum mit n. Bouillon keine Trübungsringe erzeugt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **45.** 387—401. 1925. Odessa, Staatl. Bakteriolog. Inst.) SPIEGEL.

F. de Myttenaere, *Arsenobenzole, ihre Zusammensetzung, Giftigkeit, Natur der Substitution, Wert des Index D. M.* (Vgl. S. 745.) Die große Klasse der arzneilich gebrauchten Arsenobenzole führt meistens Fantasienamen, welche die Zus. des Präparates nicht erkennen lassen. Es wird gefordert, daß die Etiketten die chem. Zus. angeben (Natur der Seitenkette), den As-Gehalt u. die Natur der übrigen Bestandteile. Die Unters. soll sich auf folgende Bestandteile erstrecken: 1. As-Gehalt. Er soll zwischen 19 u. 21% betragen. 2. N-Gehalt, mindestens 5,0, höchstens 5,6%. 3. Gesamtschwefel u. gebundener Schwefel. 4. Identi-

fizierung der Seitenkette. 5. Best. der D. M.-Zahl. Sie darf 12 nicht überschreiten. (Boll. Chim. Farm. **64**. 641—48. 1925.) GRIMME.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. A. Vuilleumier, *Neue technische Anwendung der Filterpumpe.* Vf. schlägt vor, das W. zur Speisung der Filterpumpe mit Luft zu mischen. Dadurch erreicht man bessere Klärung von Schmutzw., mechan. Durcharbeitung von Spritzbrühen, besseres Auswaschen von Niederschlägen, besseren Geschmack von Trinkw., erhöhten O_2-Gehalt von Aquarienw. (Ind. and Engin Chem. **17**. 1278. 1925. Carlisle [PA.].) GRIMME.

—, *Sich nicht verstopfende Pumpen. Besondere Eigenschaften der „Wallwin"-Type.* Die Pumpen der Wallwin Company, Warwick sind mit dem Wheeler Patent Impeller u. dem Wallwin Helical Gritrepeller ausgerüstet. Ersterer, eine Zentrifugalpumpe, gestattet den in der Fl. enthaltenen Stoffen freien Durchfluß. Der „Gritrepeller" hält einen Gegenstrom gegen den Zufluß aufrecht u. erzeugt einen von Fremdstoffen freien Raum an der Stopfbüchse. Dadurch u. durch eine Auskleidung mit Phosphorbronze ist das Abschleifen der Welle u. Stopfbüchse vermindert. (Chem. Trade Journ. **77**. 544. 1925.) JUNG.

—, *Trennung von Flüssigkeiten mit einem geringen Dichtenunterschied.* Der abgeschrägte Boden eines Behälters ist durch ein Rohr mit einem umgekehrten U-Rohr verbunden, welches in verschiedenen Höhen Übergangshähne besitzt, so daß je nach der Höhe des Spiegels der Fl., der sich einstellen soll, der eine oder andere in Betrieb kommt. Dies soll ein ruhiges Auslaufen ermöglichen. (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 947. 1925.) ENSZLIN.

E. C. Clapp und **F. C. Devereaux**, *Versuche mit Molybdänstahlkugeln in Matahambre, Cuba.* Mo-haltige Chromstahlkugeln stellen sich im Gebrauch bei Kugelmühlen zur Zerkleinerung von Erzen (Chalkopyrit mit Quarz) erheblich billiger, da sie sich weniger abnützen, als gewöhnliche Chromstahlkugeln. (Engin. Mining Journ.-Press **120**. 891. 1925.) ENSZLIN.

— *Zentrifugal-Filter.* Beschreibung eines Zentrifugalfiltrierapp. für die Industrie. (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 950. 1925.) ENSSLIN.

E. von Fischern, *Wirkungsgrade bei Trocknungsprozessen.* Vf. hält die Ausführungen HAHNS, (Die Wärme **48**. 319; C. **1925**. II. 1299) über ein neues Trocknungsverf. nicht für richtig. Er errechnet bei der von HAHN untersuchten Anlage einen Wirkungsgrad von 79,2%, während HAHN 88% gefunden hatte. (Die Wärme **48**. 593—95. 1925. Charlottenburg.) NEIDHARDT.

A. F. O. Germann und **D. M. Birosel**, *Eine Siedevorrichtung für tiefe Temperaturen und für Vakuumdestillation.* Um ein gleichmäßiges Sieden bezw. Destillieren einer Fl. oder eines verflüssigten Gases ohne Einführung eines Fremdgases zu erzielen, konstruierten Vff. ein Destillationsgefäß, in dessen Wandung sie durch Schliff ein auf der einen Seite kugelförmig erweitertes u. auf der anderen capillar ausgezogenes Glasrohr einsetzten. (Zeichnung im Original). Aus der Capillare treten ständig kleine Bläschen durch die sd. Fl. u. erzeugen ein gleichmäßiges Sieden durch die gesamte Fl. Vff. untersuchten besonders die Reinigung von techn. *Phosgen.* Bei der gewöhnlichen Dest. blieben im Rückstand 40%, bei dem soeben beschriebenen Verf. nur 20%. — Das Verf. der Vff. ist auch für gewöhnliche, wie für Vakuumdestst. anwendbar. (Journ. Physical Chem. **29**. 1528—32. 1925. STANFORD Univ. Californien.) HAASE.

III. Elektrotechnik.

P. Hémardinquer, *Über die Anwendung der Kolloide in Elektrotechnik und Radiotechnik.* Vf. erklärt die Grundbegriffe der Kolloidchemie u. ihre Anwendungsmöglichkeit in der Technik. ROUSSEL verwendete 1919 kolloide Lsgg. von Metallen als Detektor in der drahtlosen Telegraphie. Die Wrkg. läßt aber nach einigen Stdn. nach (Koagulation). M. H. ANDRÉ verwendet eine Anode aus *kolloidem Ag* u. als Kathode ein nicht angreifbares Metalloxyd u. erhält so einen Gleichrichter, der gleichzeitig, je nach Wahl der Kathode die Stromspannung herabsetzt. Er wird zum Laden von Akkumulatoren verwendet. Ähnliche Einrichtungen könnten zur Detektion von Niedrigfrequenzströmen in der drahtlosen Telegraphie verwendet werden. (La Nature **1925**. 329—33. 1925.) LASCH.

H. Seibert, *Ein neuer elektrischer Glüh- und Schmelzofen für hohe Temperaturen.* Ein neuer elektr. Glüh- u. Schmelzofen für Tempp. bis 1600° wird beschrieben. (Chem.-Ztg. **49**. 1020. 1925.) FREITAG.

R. Schneider, *Neuzeitliche Prüfungsmethode für Hochspannungsmaterial.* Nach einer Kritik der bisherigen Prüfmethode auf Überschlags- u. Durchschlagsfestigkeit von Isolatoren, die in mancher Beziehung unzulänglich ist, wird ein neues Prüfverf. nach PETERSEN, Darmstadt, angegeben, welches es ermöglicht, die dielektr. Verluste eines Isolators an einer 100 k V-Leitung direkt zu messen. Die Meßanordnung, das Diagramm u. die Auflösungsmethode werden erläutert u. die kurvenmäßigen Versuchsergebnisse mitgeteilt. (Elektrotechn. Ztschr. **51**. 1905—07. 1925. Halle a. d. S.) NEIDHARDT.

Maurice Curie, *Elektrische Lampen und Schutz des Augenlichts. Die Lampe „Opticia", Halbwatt, welche keine ultravioletten, schädlichen Strahlen aussendet.* Die Lampe ist eine Metallfadenlampe mit einem Glas, welches die ultravioletten Strahlen absorbiert. Das erzeugte Licht ist bei einem Verlust von 5% gegenüber einer gewöhnlichen Lampe weich u. angenehm. Die Best. der ausgesandten Strahlen erfolgte mit dem Quarzspektrographen. (Bull. soc. encour. industrie nationale **1925**. 700—704.) ENSZLIN.

—, *Ein neuer englischer Akkumulator. Entwurf und Konstruktion der Wolframplatte.* Wolframplatten werden mit einer Schicht von fl. Sb-Pb unter Druck überzogen. Auf andere werden die Bleioxyde zusammen mit einer Masse mit automatischen Druck aufgepreßt. Die so hergestellten Platten zeigen eine größere Haltbarkeit als die Bleiplatten u. eignen sich besonders für Automobilakkumulatoren. (Chem. Trade Journ. **77**. 688. 1925.) ENSZLIN.

Alexander Janitzky, *Weitere Untersuchungen über entgaste Elektroden im Vakuum.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **11**. 22; C. **1923**. II. 996.) Die vom Vf. beobachteten Sperrerscheinungen in Ionenröhren lassen sich nur durch den Entgasungszustand der Elektronen, die von ihm in Elektronenröhren beobachteten Sperrerscheinungen lassen sich auf keinen Fall durch Wandladungen erklären. Die beschriebenen Verss. zeigen, daß die Erklärung der Erscheinungen in Vakuumröhren mit entgasten Elektroden durch Glaswandladungen nach GÜNTHERSCHULZE (Ztschr. f. Physik **31**. 606; C. **1925**. I. 2642) nicht hinreichend ist. (Ztschr. f. Physik **35**. 27—33. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) K. WOLF.

Ernest Merritt, *Metallisches Germanium als Kontaktgleichrichter.* Im allgemeinen ist der Widerstand eines Ge-Kontaktes am kleinsten für die Stromrichtung vom Kontakt zum Ge, u. dies ist daher auch die Stromrichtung bei Benutzung von Wechselstrom; beim Se ist es umgekehrt. Das Verh. von *Sb, Fe, Al* u. *Bi* als Kontaktmaterialien gegenüben *Ge* wurde untersucht. Sb ergibt die stärkste, Bi die geringste Gleichrichterwrkg. Manche Bi-Ge-Kontakte zeigten sogar die umgekehrte Gleichrichterwrkg.; in diesen Fällen war die Richtung des durch Erhitzen

des Kontaktes erzeugten Thermostromes ebenso wie in den n. Fällen entgegengesetzt der des gerichteten Stromes. Die geringe Gleichrichterwrkg. des Bi wird mit der Nähe von Bi u. Ge in der thermoelektr. Spannungsreihe in Verb. gebracht. Nach Bidwell (Physical Review [2] **19.** 447; C. **1923.** III. 1147) liegt der Umkehrungspunkt der thermoelektr. Kraft von Ge gegen Pt bei 300°. Die Unters. verschiedener Ge-Kontakte ergab, daß der bei gewöhnlicher Temp. ca. 200 Ohm betragende Widerstand bei 400° auf ca. 5 Ohm sinkt. Für Tempp. bis 200° ist der Widerstand in der Richtung Kontakt-Ge am kleinsten, bei 220° u. darüber ist kein Unterschied in beiden Richtungen mehr feststellbar. Nach dem Abkühlen war der Widerstand u. die Gleichrichterwrkg. stets bedeutend größer als vor dem Erhitzen, was auf die B. eines Oxydhäutchens auf der Oberfläche des Ge zurückgeführt wird. Die Ggw. eines Häutchens von hohem Widerstand scheint für das Verh. von Kontaktgleichrichtern bestimmend zu sein. (Proc. National Akad. Sc. Washington **11.** 743—48. 1925. Cornell Univ.) R. Schmidt.

V. Anorganische Industrie.

A. Edgar Knowles, *Die Fabrikation von Sauerstoff.* Zusammenfassende Darst. (Chem. Trade Journ. **77.** 589—91. 1925.) Jung.

W. T. Lundy, *Wie Schwefel mit überhitztem Wasser bergmännisch gewonnen wird.* In die Schwefelgruben wird überhitzter Wasserdampf gepumpt, welcher den S in dem porösen Gestein zum Schmelzen bringt. Die Mischungen von geschmolzenem S u. wenig W. werden nach oben gepumpt, fließen in einen Behälter, von dem sie weiter nach den Behältern, in denen der S erstarrt, verteilt werden. Der S erstarrt in groben Stücken, welche mit einem Bagger verladen werden. Beschreibung der Pumpen. (Chem. Metallurg. Engineering **32.** 917—19. 1925.) Ens.

De Jussieu, *Entwicklung der Herstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren in den letzten Jahren.* (Vgl. S. 1005.) *Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure.* Es wird die Einrichtung u. die Wirksamkeit der Türme (Glover, Gay-Lussac u. a. m.) besprochen, u. es werden die einschlägigen Verhältnisse theoret. u. rechner. dargestellt. (Ind. chimique **12.** 482—86. 1925.) Rühle.

—, *Schwefeldioxyd-Messer in der Schwefelsäure-Fabrikation.* Bei Verss. in der Agfa Wolfen hat sich der Rauchgasprüfer „Ranarex" der *A. E. G.*, Berlin, zur Best. der SO_2 in Röstgasen gut bewährt. Die Drehkraft von Flügelrädchen, die durch das in einer Kammer in rotierende Bewegung gesetzte Gas in Drehung versetzt werden, ist direkt proportional dem D. des Gases. In eine zweite Kammer wird ein unverändertes Vergleichsgas geleitet. (Zeitschr. f. angew. Ch. **38.** 1169—70. 1925.) Jung.

A. Eugene Michel, *Eine neue Entwicklung in der technischen Wasserstoffdarstellung.* Es wird eine neue Art elektrolyt. H_2-Darst. beschrieben, die besonders geeignet ist zur Gewinnung von synthet. NH_3. Die Ausbeute an H_2, mit einer Reinheit von 99,99%, ist bei einer Anlage von 600 Zellen, die in 3 Batterien von je 200 Zellen angeordnet sind, ungefähr 2500 l in der Stde. (Ind. and Engin. Chem. News Edition **3.** Nr. 21. 5—6. 1925.) Sittig.

C. E. Munroe, *Zerstörung von Ammoniumnitrat aus Muscle shoals durch Feuer und Explosion.* Beschreibung von 2 Bränden von NH_4NO_3, hervorgerufen durch unsachgemäße Behandlung, wodurch der Gehalt an organ. Substanz zu hoch wurde. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 819. Washington [DC.].) Grimme.

Chr. Mrasek, *Aktive Kohle.* Die bis jetzt gewonnenen Erfahrungen gestatten noch kein abschließendes Urteil über die Verwendbarkeit *aktiver Kohle* im allgemeinen u. der verschiedenen Arten im besonderen. Aktive Kohle ist nicht das allein entscheidende Mittel zur Herst. eines schönen Zuckers, dazu ist die sachgemäße Führung des gesamten Betriebes erforderlich. Es ist leicht möglich, daß

künftig die Bedeutung der aktiven Kohlen für den Raffineriebetrieb in ihren Eigenschaften der physikal. Saftreinigung (Kolloide) gesucht wird. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 142—44. 1925. Pečky.) Rühle.

R. T. R. Anderson, *Aktivierte Kohlen.* Zum Entfärben von sehr schwach gefärbten Zuckern genügen 0,1% an aktivierter Kohle, doch müssen im Durchschnitt 0,5% angewandt werden. Gute aktivierte Kohle ist ungefähr 80mal so wirksam wie Knochenkohle, doch kann man selbst mit sehr großen Mengen Knochenkohle keine so vollständige Entfärbung erreichen wie mit aktivierten Kohlen. (Chemistry and Ind. **44**. 1120. 1925. Glasgow, Clydesdale Chem. Co.) Taube.

Johannes Butz, *Die Gewinnung von Graphit und seine Verwendung.* Kurze Darst. der Fundorte des Graphits nebst wirtschaftsstatist. Angaben, der Gewinnung des natürlichen u. des künstlichen Graphits, seiner Handelssorten u. Verwendungszwecke. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **22**. 699—700. 728—29. 744. 1925.) Heller.

Ralph W. Smith, *Kalksteinbergbau bei Ste. Genevieve, Mo.* Beschreibung eines Kalksteinabbaues im Stollenbetrieb. (Engin. Mining Journ. Press. **120**. 924—26. 1925.) Ensslin.

D. F. Richardson, W. E. Emley und **J. M. Porter**, *Hydratisieren von Kalk für die Bleichmittelindustrie.* Es wird der Einfluß des Gehalts an überschüssigem W. in $Ca(OH)_2$ u. der des $CaCO_3$ bei der Herst. von $Ca(OH)_2$ bezw. Chlorkalk untersucht. Das CaO wurde mit verschiedenen Mengen W. gelöscht u. der Gehalt an gebundenem u. freiem W. bestimmt, ebenso der an $CaCO_3$. Diese Präparate werden 24 Stdn. mit Cl_2 behandelt, ihr Gehalt an wirksamem Cl_2 sofort u. nach 30 Tagen bestimmt. Derselbe beträgt bei den einzelnen Proben 24—44% u. zwar liefern die besten Ergebnisse diejenigen mit 0—5% freiem W. Bei einem Überschuß an letzterm nimmt der Gehalt an wirksamem Cl_2 rasch ab. Ein Gang des Cl_2-Gehalts mit der Konz. von $CaCO_3$ läßt sich nicht feststellen. Ein mit einem großem Überschuß an W. hergestelltes, krystallisiertes u. ein zu einem dicken Brei angerührtes Präparat von CaO, welche bei 120° getrocknet wurden, ergaben gute Resultate, während das dritte, welches im Wasserdampf hergestellt wurde u. 23,90% freies W. enthielt, kein gutes Bleichmittel ergab. Nach 30-tägigem Stehen betrug der Verlust an wirksamem Cl_2 zwischen 0 u. 7%, abgesehen von einigen Ausnahmen. Im Mittel waren es 4—5%. (Chem. Metallurg. Engineering **32**. 936—37. 1925.) Ensslin.

Camille Matignon und **G. Marchal**, *Die Industrie der radioaktiven Stoffe.* Der Aufsatz enthält eine eingehende, mit zahlreichen Abbildungen versehene Beschreibung der Radium- u. Mesothorgewinnung, insbesondere werden auch die Verarbeitung der am häufigsten vorkommenden Mineralien u. die Anreicherung des Ra durch den Prozeß der fraktionierten Krystallisation behandelt. (Chim. et Industrie **14**. 343—57. 1925.) Philipp.

R. A. Wischin, *Natürliche oder präparierte Bleicherden?* Die Bezeichnung „Bleicherde" stammt von Hirzel, diejenige für „*Floridin*" von Bensmann. Vf. glaubt den Floridaerden unbedingt den Vorzug vor den deutschen Bleicherden zusprechen zu müssen, ohne daß experimentelle oder zahlenmäßige Unterlagen hierfür beigebracht werden. (Petroleum **21**. 2055—57. 1925. München.) Heller.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Ph. Eyer, *Kobaltoxyd und Grundemail im Spiegel der Literatur (Haftwirkung).* Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Meinungen u. Ansichten über diese Frage. (Keram. Rdsch. **33**. 843—44. 1925. Charlottenburg.) Wecke.

O. Frey, *Der Schachtofenbetrieb.* Ausführliches über den gesamten Betrieb des Zementschachtofens. (Zement **14**. 761—64. 779—81. 796—99. 813—15. 833—36.

855—58. 875—78. 896—98. 913—16. 950—52. 965—67. 1031—34. 1053—55. 1925.) Wecke.

O. Ballentin, *Betriebserfahrungen an Tunnelofenanlagen.* Über Betriebsfehler u. deren Vermeidung. (Keram. Rdsch. **33.** 745—47. 763—66. 1925. Dresden.) We.

Walter Pohl, *Der Tunnelofenbetrieb in der feuerfesten Industrie.* Konstruktion des Tunnelöfens: Scharffeuerzone, Einfahrzone, Abkühlende, Transportmittel. Arbeitsweise u. Ersparnisse. Ofenlänge. (Feuerfest **1.** 86—89. 109—11. 1925. Dresden.) Wecke.

Berthold Block, *Innere Verteilungsplatte D. R. G. M. an Einfüllvorrichtungen für Schachtöfen zum Brennen von Kalk, Dolomit, Magnesia, Zement und dergleichen.* (Dtsch. Zuckerind. **50.** 1549. 1925.) Wecke.

Josef Wolf, *Meine Erfahrungen und Beobachtungen beim Brennen, im besonderen bei Verwendung von böhmischen Braunkohlen.* Aufstellung des Wärmebedarfs einer für die Verwendung böhm. Braunkohlen erbauten Scharffeuermuffel. (Sprechsaal **58.** 739—45. 1925. Teplitz-Schönau.) Wecke.

H. Xhignesse, *Betriebsverhältnisse der Boetiusöfen in den Glashütten.* Wärmebilanz eines solchen Ofens. (Chaleur et Ind. **6.** 536—39. 1925.) Wecke.

Max Schröder, *Die maschinelle Einrichtung einer modernen Glashütte.* (Keram. Rdsch. **33.** 709. 747—49. 766—68. 1925. Spremberg.) Wecke.

M. von Reiboldt, *Kann man bei Glasschmelzöfen von Krankheiten reden?* Über Konstruktions- u. Betriebsfehler, deren Ursachen u. Abänderung. (Sprechsaal **58.** 761—69. 1925. Coburg.) Wecke.

Dorothea Japhe, *Taylor-Studien zur Analysentechnik der Glasrohstoffe.* I. *Ammoniak-Soda.* Die bekannten Methoden zur Best. der Sodabestandteile werden mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Analyse u. die Zeitdauer verglichen. Für die Grenzen $\pm 0{,}1\%$ u. $\pm 0{,}3\%$ der Analysensumme werden die kürzesten Verff. experimentell festgestellt. (Sprechsaal **58.** 807—18. 1925. Karlsruhe.) Wecke.

M. Thomas, *Über Beziehungen der Verarbeitbarkeit von Gläsern und ihrer Zusammensetzung.* Meßmethoden zur Charakterisierung der Verarbeitbarkeit. Allgemeines über die Entspannungstemp. Diese in Abhängigkeit von der Zus.; Alkalien setzen sie herab, CaO hinauf, MgO u. ZnO weniger als letzteres; BaO u. PbO machen weicher; Borsäuregläser zeigen ein Max. bei 15%. (Metallbörse **15.** 2611—12. 1925. Weißwasser.) Wecke.

E. Zschimmer, *Über den gegenwärtigen Stand der Selenentfernung.* Die Versuchsergebnisse von Cousen u. Turner. Beobachtungen in Hüttenbetrieben. Nur für gewöhnliche Natron-Kalk-Silicatgläser im Hafen- oder Wannenbetrieb ist die Entscheidung, ob Selen- oder Manganentfärbung am Platze ist, klar. Die beste Entfärbung ist die Beseitigung des Eisens. (Sprechsaal **58.** 868—72. 1925. Karlsruhe.) Wecke.

Paul Jürgel, *Glasmalerei.* Über die techn. Grundlagen dieser Kunst. (Keram. Rdsch. **33.** 846—47. 1925.) Wecke.

Erich Urbschat, *Die Angreifbarkeit und ihre Prüfung bei medizinischen Gläsern.* Zusammenstellung u. Betrachtung der bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet. (Keram. Rdsch. **33.** 812—13. 829—30. 1925. Königsberg-Pr.) Wecke.

Edward R. Berry, *Elektrothermische Herstellung von klarem geschmolzenem Quarz.* Beschreibung der elektrotherm. Herst. von Quarzglas u. der Vorteile von Quarzglasthermometern gegenüber solchen aus Thermometerglas. (Chem. Metallurg. Engineering **32.** 915—16. 1925.) Ensslin.

E. Richards, *Die feuerfesten Steine.* (Die Wärme **48.** 589—92. 646—49. 1925. Berlin. — C. **1926.** I. 209.) Neidhardt.

Alfred B. Searle, *Die Chemie des kolloidalen Kaolins.* Über die Eigenschaften der Tongele. (Céramique **28.** 360—62. 1925.) Wecke.

O. Kallauner, *Der Zettlitzer Kaolin.* Das V. u. seine Ausnützung. Eigenschaften. Verwendung. Literatur. (Sprechsaal **58.** 779—89. 1925. Brünn.) Wecke.

A. Gutbier und **W. Brintzinger**, *Beiträge zur Kenntnis schwäbischer Tone.* 9 Tone von Obertal, Grenzhof, Krummenacker, Neckargartach, Obereßlingen, Schorndorf, Tübingen, Freudenstadt u. Münster wurden folgendem Untersuchungsgang unterworfen: 1. Die Tone u. ihre analyt. Unters.; 2. Feuerfestigkeit (die Probekörper, der Versuchsofen, die Schmelzpunkte, der Einfluß des Schlämmens auf den F.); 3. Porosität; 4. Säurebeständigkeit; 5. Färbung im Feuer; 6. Einfluß von Quarz auf den Ton von Krummenacker. (Tonind.-Ztg. **49.** 1245—48. 1925. Stuttgart.) Wecke.

Paul Jürgel, *Braungeschirr.* Rohstoffe. Herst. (Keram. Rdsch. **33.** 796—98. 1925.) Wecke.

F. Hauser, *Über die Anwendung der Mikroskopie im auffallenden Licht für keramische Zwecke.* Vf. zeigt, daß es, um Aufschlüsse über die Feinstruktur keram. Prodd. zu erhalten, nicht immer der umständlichen Anfertigung von Dünnschliffen bedarf u. daß die mikr. Unters. bei auffallendem Licht wertvolle Aufschlüsse zu geben in der Lage ist. (Keram. Rdsch. **33.** 813—15. 1925. Rathenow.) Wecke.

Max Dorst, *Gummi als Trommelmühlenfutter.* Parallelverss. in einer Zementfabrik mit 2 Rohrmühlen, von denen die eine mit Stahl die andere mit Gummi gepanzert war, gaben bei letzterer Mühle einen Leistungszuwachs von 20%, eine Verminderung des Kraftverbrauchs um 10% bei einer Feinheitszunahme des Mahlgutes um 0,9% durch 200 Maschen. (Sprechsaal **58.** 838. 1925.) Wecke.

Hermann Mager, *Brennbetrachtungen über Eisen-, Bunt- und Rohbauklinker.* Über beim Ringofenbetrieb gesammelte Erfahrungen. (Tonind.-Ztg. **49.** 1344—46. 1400—01. 1925. Halle-S.) Wecke.

Richard Grün, **Karl Tremmel** und **Günther Kunze**, *Thermische Untersuchungen an Hochofenschlacken.* I. Nachweis u. Vergleich der latenten Energie verschiedener Hochofenschlacken. II. Messung der latenten Energie von Hochofenschlacken u. von Einzelkomponenten des Dreistoffsystems SiO_2—CaO—Al_2O_3. (Zement **14.** 947—50. 963—65. 987—90. 1007—10. 1925.) Wecke.

Haegermann, *Über den Wasserzusatz zum Normenmörtel hochwertiger Portlandzemente.* Nach den Unterss. des Vf. führt die Bestimmung des Wasserzusatzes zum Normenmörtel aus der Konsistenzmessung des reinen Zementmörtels zu keinem einwandfreien Ergebnis. Der vom Dtsch. Aussch. f. Eisenbeton vorläufig aufgestellte Wasserzusatz von 8% für Normenmörtel fixiert den Zusatz für alle Zemente; er entspricht allen Anforderungen, da er in allen Fällen ausreicht u. andererseits keinen zu plast. Mörtel gibt. (Zement **14.** 912—13. 929—32. 1925.) Wecke.

Hans Kühl und **Erich Ullrich**, *Vom Chlortreiben.* Eingehende Verss. mit Zusätzen von 0,5—16% $CaCl_2$ zum Zement bei Einlagerung der Zementkörper in W. u. $CaCl_2$-Lsg. (Zement **14.** 859—61. 880—82. 898—902. 1925. Berlin.) Wecke.

K. Goslich, *Portlandzement und Chlorcalcium.* Sonst schnellbindender treibender Zementschwachbrand gibt mit 2% $CaCl_2$ verrieben eine klingend harte, raumbeständige Kuchenprobe. (Zement **14.** 916—17. 1925.) Wecke.

Hans Kühl, *Vom Chlortreiben.* Erklärung der von Goslich (vorst. Ref.) besprochenen Wrkg. des $CaCl_2$. (Zement **14.** 935—36. 1925.) Wecke.

Ludwig Kaul, *Zement aus Gips.* Vf. weist nach, daß der bei Gewinnung von SO_2 aus Gips als Nebenprod. gewonnene Zement keine Abhilfe für den deutschen Mangel an schnellerhärtendem u. säurefestem Tonerdezement schafft. (Tonind.-Ztg. **49.** 1335—36. 1925. Freiburg i. Br.) Wecke.

O. Kallauner und **J. Simane**, *Über den Gleitwiderstand des Eisens im erhärteten Zementmörtel und Beton.* Besprechung der Literatur. Bekanntgabe einer neu ausgearbeiteten Methode, die einen leichten Vergleich der Gleitwiderstandswerte mit denen der Druckfestigkeit des Mörtels gestattet. Mitt. über Verss. an 17 verschied. Zementen. (Zement **14**. 937—39. 954—57. 971—74. 994—97. 1016 bis 1019. 1925. Brünn.) Wecke.

Hasak, *Seit wann ist der Kalkmörtel bekannt?* Betrachtung der ersten geschichtlichen Daten hierüber. (Tonind.-Ztg. **49**. 1385. 1925.) Wecke.

Joseph Keith, *Zur Kenntnis der Teplitzer Wasserkalke.* Besprechung dieses Plänerkalkvorkommens u. seiner Ausnutzung. (Tonind.-Ztg. **49**. 1383—85. 1925.) Weck.

Gustav Streck, *Gasschachtofenbetrieb zum Brennen von Kalk.* Bericht über prakt. Erfahrungen beim Betriebe eines solchen Ofens u. Zusammenstellung von Grundlinien für den wirtschaftlichen Betrieb u. für die Bauweise des Gasschachtofens. (Tonind.-Ztg. **49**. 1381—83. 1411—13. 1925.) Wecke.

Robert Schönhöfer, *Kunststeinherstellung nach dem Weckverfahren.* Beschreibung des vom Vf. erfundenen Verf., die Verbrennungsrückstände der meisten Brennstoffe u. die Schlacken des Hüttenwesens direkt, d. h. ohne Zusatz von Bindemittel, zur Herst. von Kunststeinen brauchbar zu machen. Die Stoffe werden zu diesem Zweck unter mäßiger Anfeuchtung mit W. in schweren schnellaufenden Kollergängen gequetscht u. geknetet. Hierdurch wird die Bindefestigkeit der Stoffe „geweckt". Das Verf. gibt Steine von hoher Festigkeit. (Tonind.-Ztg. **49**. 1290—91. 1308—9. 1925. Braunschweig.) Wecke.

R. Hustin, *Fraktioniertes Schmelzen von feuerfesten Produkten.* Die Analyse der Oberfläche u. des intakten Teils von feuerfesten Steinen, die in einem Ofen zunächst oberflächlich schmolzen, dann längere Zeit standhielten, führte zu dem Schluß, daß durch B. u. Verschwinden schmelzender Silicate eine an Al_2O_3 angereicherte Schutzschicht entstand. (Chimie et Industrie **14**. 691—92 1925. Renovy.) Jung.

Peter Schütz, *Vom Ziegeltrocknen.* Jedes Material, gut aufgeschlossen u. innig verarbeitet, ist künstlich zu trocknen. (Tonind.-Ztg. **49**. 1287—88. 1925. Köln.) Wecke.

A. Burghardt, *Welche Wärmemengen werden in einer künstlichen Ziegeltrockenanlage gebraucht?* (Tonind.-Ztg. **49**. 1399—1400. 1925.) Wecke.

Friedrich Huth, *Neue Verfahren zur Herstellung wasserdichter Mörtel- und Betonmassen.* Besprechung der **D. R. PP. 369488, 370216, 369289, 368562, 363616**, die verschiedene Zusatzmittel zu Beton zum Wasserdichtmachen behandeln. (Asphalt-Teerind.-Ztg. **25**. 906. 1925.) Wecke.

W. Brass und **A. Brass**, *Wärmewirtschaftliche Bedenken gegen die Anwesenheit von Eisenverbindungen in feuerfesten Bausteinen.* Der Zusatz von Zinnoxyd zum Zwecke einer beschleunigten u. optimalen Quarzumwandlung in stabile Modifikationen kann insofern ein Mißgriff sein, als das Eisenoxyd sich bei geeigneten Temperaturverhältnissen zu Metall reduziert, dieses sich in Carbid verwandelt u. die C-Abscheidung beschleunigt. (Sprechsaal **58**. 837—38. 1925. Bonn.) Wecke.

—, *Der Einfluß der in den Eisenschlacken enthaltenen Sulfide auf die Armierungen des Eisenbetons.* Die Armierungen werden bei Ggw. von CaS ungefähr nach folgender Skala angegriffen: bei Kalk leicht, bei Kunstzement stärker als bei Kalk, bei Schlackenzement noch stärker, bei Tonerdezement am stärksten. (Le ciment **1925**. 8; Zement **14**. 1020—21. 1925.) Wecke.

Pechtold, *Beitrag zur technischen Untersuchung von Schamottematerialien.* Beitrag zur Klärung der Zusammenhänge zwischen der Temperaturempfindlichkeit bezw. Zähigkeit von Schamotte u. anderen Faktoren, die die Eigenschaften des Fertigsteines bestimmen. (Sprechsaal **58**. 853—54. 1925.) Wecke.

Knuth, Miehr und **Stephan**, *Über die Umbenennung der Segerkegel.* (Tonind.-Ztg. **49.** 1234—35. 1925; Keram. Rdsch. **33.** 760—61. — C. **1926.** I. 765.) Wecke.

R. Rieke, *Entgegnung auf den Aufsatz von Knuth, Miehr und Stephan: Über die Umbenennung der Segerkegel.* Die derzeitige Numerierung der Kegel ist weniger willkürlich als die Einteilung des Thermometers. Die Vorschläge der Genannten stellen keine Verbesserung dar. (Tonind.-Ztg. **49.** 1235—36; Sprechsaal **58.** 759—60. 1925. Charlottenburg.) Wecke.

H. Knuth, W. Miehr und **G. A. Stephan**, *Über die Umbenennung der Segerkegel. Erwiderung auf die Entgegnung von Rieke.* Eingehende Widerlegung des Standpunktes Riekes (vgl. vorst. Ref.). (Sprechsaal **58.** 867—68. 1925. Bonn, Stettin, Dahlhausen.) Wecke.

W. Steger, *Ein Apparat zur Aufzeichnung der Wärmeausdehnung keramischer Stoffe.* Vorl. Mitt. Beschreibung des App., dessen Genauigkeit für Messungen an keram. Massen u. Metallen genügend ist, um die Größe der stetigen Wärmeausdehnung u. der unstetigen Änderungen bei bestimmten Tempp. zu bestimmen. (Sprechsaal **58.** 806—7. 1925. Berlin.) Wecke.

O. Frey, *Vergleichende Zusammenstellung der englischen und der deutschen Normen zur Prüfung von Portlandzement.* (Zement **14.** 991—93. 1010—13. 1925.) Wecke.

C. Rothert, *Bestimmungen von Hydratwasser und Kohlensäure von Trass.* Im Anschluß an die „Best. des Hydratwassers" nach den am 27/1. 1922 vom Verband für die Materialprüfung der Technik angenommenen „Grundsätzen für die Prüfung von Trass" gibt Vf. ein von ihm ausgearbeitetes u. erprobtes Verf. bekannt, das nicht nur das Hydratwasser, sondern auch CO_2 u. das hygroskop. W. in einer Einwage bestimmen läßt. (Tonind.-Ztg. **49.** 1301—2. 1925. Darmstadt.) Wecke.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

D. Prianischnikow, *Über die aufschließende Wirkung von Moostorf auf Phosphorit.* Ausgehend von dem Gedanken, daß die Bodenhuminsäuren sogenannte „Azidoide" sind, d. h. Stoffe, welche echte Säuren wären, wenn sie eine größere Löslichkeit in W. hätten u. mehr zur Dissoziation befähigt wären, glaubt Vf., daß die *Huminsäuren* imstande sein müßten, freie $H^{\cdot}$ abzuspalten u. somit lösend auf Phosphorit wirken müßten. Diese $H^{\cdot}$ sind nicht nur gegen *K*, *Na* u. NH_4 austauschbar, sondern auch gegen *Ca*. Um die Veränderung der $[H^{\cdot}]$ zu zeigen, schüttelte Vf. $^1/_1$-n. $BaCl_2$ ($p_H = 6{,}35$) mit einer Stearinsäureemulsion (10 g Stearinsäure in 30 ccm A. gel. u. dann in W. gegossen) u. filtrierte ab. Das Filtrat zeigte $p_H = 4{,}70$. Die *Stearinsäure* verhielt sich also wie die Huminsäure. Mit Hilfe des soeben beschriebenen Vers. gelang es Vf., die Menge der ersetzbaren $H^{\cdot}$ des betreffenden Torfs zu ermitteln. Der dieser Menge entsprechende Gips wurde nebst Phosphorit zugesetzt u. die Rk. wie die Menge an *wasserlöslicher* P_2O_5 bestimmt. Es zeigte sich, daß Torf in Ggw. von Phosphorit u. $CaSO_4$ saurer reagierte, als in Ggw. von Phosphorit u. KCl; ferner war die Menge der in W. l. P_2O_5 bei $CaSO_4$-Zusatz um ca. 30% höher als bei KCl-Zusatz. Vegetationsverss. bestätigten diese Befunde. Wenn die Menge des $CaSO_4$ so bemessen wird, daß die Kapazität des Torfs, Ca-Ionen aus der Lsg. zu entfernen, nicht überschritten wird, kann Torf zum vollständigen Aufschließen von Phosphorit benutzt werden, vorausgesetzt, daß das Verhältnis sich wie 100 : 1 verhält. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1.** 1—4. Moskau.) Haase.

E. Blanck und **F. Giesecke**, *Untersuchungen über das Ausstreuen des Kalkstickstoffs mit Erde.* Vff. versuchen die anfängliche Giftigkeit des Kalkstickstoffes u. die schlechte Streufähigkeit desselben durch Ausstreuen, gemischt mit Erde, u. einem mehr oder minder langen Lagern vor dem Ausstreuen herabzusetzen. Vegetationsverss., die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben, daß eine zu-

nehmende Ertragssteigerung stattfand, je früher der Kalkstickstoff dem Boden beigemengt wurde, u. ferner daß noch größere Erträge erzielt wurden, wenn der Kalkstickstoff außerhalb des Topfes längere Zeit mit Erde gemischt lagerte. (Journ. f. Landw. **73**. 305—16. 1925. Göttingen.) Haase.

Garcke, *Ein Beitrag zur Kartoffeldüngung.* Vf. berichtet über eine außerordentlich günstige Wrkg. von Ammoniaksuperphosphat % (40 kg P_2O_5 u. 40 kg N pro ha) zu Kartoffeln auf schwerem Lehmboden, wenn der Dünger frühzeitig (7. Mai, ein Tag nach dem Legen der Kartoffeln) gegeben wurde. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. B. **4**. 551—52. 1925.) Trénel.

K. Maiwald, *Zur Wirkung einer Stickstoffdüngung des Grünlandes auf das Verhältnis von Gräsern und Kleearten.* Die Vegetationsverss. des Vf. beantworten die Frage: Ist die Unterdrückung der Schmetterlingsblütler eine mittelbare oder unmittelbare Folge der N-Düngung von Wiesen? Die Leguminosen, die durch die N-Düngung von 14% auf 1% herabgedrückt wurden, konnten trotz großen N-Überschusses durch häufiges u. frühes Schneiden auf 21% gehalten werden. Daraus folgt, daß die ungünstige Wrkg. des N auf Wiesen nur als mittelbar angesehen werden kann, indem die Gräser infolge der schnelleren N-Aufnahme die Leguminosen überwuchern u. ihnen Wurzelraum u. Licht rauben. Für die Praxis würde daraus zeitiger Schnitt u. Mehrmahd auf Wiesen u. rascher Umtrieb auf Weiden zu folgern sein. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. B. **4**. 521—33. 1925.) Trénel.

Paul Wagner, *Mit welchem Stickstoffsalz soll man die Zuckerrüben düngen?* Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Zuckerrüben durch Zusatzdüngung von Stickstoff in Form von $NaNO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$ Mehrerträge zu liefern imstande sind, daß aber $NaNO_3$ um 30% günstiger wirkt. Die Frage: Ist das Natrium oder die Schwefelsäure der Grund, beantwortet der Vf. dahin, daß die Na-Menge nur geringe Bedeutung haben könne. Wohl aber dagegen die „physiolog. saure" Rk. des $(NH_4)_2SO_4$, zumal Zuckerrüben gegen Säuerung des Bodens sehr empfindlich sind. Vf. empfiehlt eine Reihe von Vegetationsverss. mit *Kalksalpeter*, *Kaliammonsalpeter* u. $(NH_4)_2SO_4 + NaCl$. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1**. 4—5. Darmstadt.) Haase.

Gerlach, *Über den Einfluß einer Strohdüngung auf den Ertrag.* Die 6-jährigen Feldverss. zeigen übereinstimmend, daß von dem durch Stroh festgelegten u. später wieder mineralisierten N nur ein kleiner Teil den Pflanzen wieder nutzbar wird. Der größte Teil des N ging in den Zeiten, in denen das Feld brach lag, verloren. Diesen ungünstigen Einfluß der Strohdüngung können die günstigen Wrkgg. auf der anderen Seite — Erhöhung der wasserhaltenden Kraft des Bodens u. der Tätigkeit der N-sammelnden Bakterien — nach Ansicht des Vf. nicht ausgleichen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. B. **4**. 534—50. 1925.) Trénel.

Schwörer, *Bewässerung und Bodenreaktion.* Vf. berichtet über die Bodenunterss. von Erb von der Bad. Geolog. Landesanstalt im Schwarzwald, nach denen die „Austauschazidität" von unbewässerten Böden stets erheblich höher war als die bewässerter, u. diskutiert die Erklärung dieser Erscheinung. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. B. **4**. 557—63. 1925.) Trénel.

E. Blanck und **F. Scheffer**, *Die Neubauermethode und die Bestimmung des Stickstoffdüngebedürfnisses der Böden.* Die Best. des N-Bedürfnisses des Bodens mit Hilfe der Keimpflanzenmethode nach Neubauer scheint den Vff. in ihrer jetzigen Form ungeeignet zu sein. (Ztschr. f. Pflanzenernähr.- u. Düngung Abt. B. **4**. 553—56. 1925.) Trénel.

Wilhelm Schmitz, Berlin, *Mottenschutzmittel* nach D. R. P. 419463, bestehend aus einem mit verd. anorgan. Säure hergestellten wss. Auszuge der *Quillajarinde* u. der Samen der *Lupinen* u. *Ginster*, welcher neutralisiert, eingedampft u. ein-

getrocknet ist. — Z. B. werden zerkleinerte Quillajarinde u. grob gepulverte Samen der Lupinen u. Ginster gemeinsam unter Zusatz von verd. anorgan. Säure (außer H_2SO_4) mit W. bei 50° nicht übersteigender Temp. extrahiert, der saure fl. Auszug mit Na_2CO_3 u. $MgCO_3$ bis zur neutralen Rk. versetzt u. zur Sirupdicke eingedunstet. Der k. dicke Auszug wird mit wasserfreiem Na_2SO_4 bis zur B. einer trockenen, pulverisierbaren M. versetzt. Diese enthält als wirksame Bestandteile *Quillajasäure, Sapotoxine, Lupinin* u. *Spartein*, letztere gebunden als organ. Salze u. neutrale Saponine. Die Anwendung des Mittels ist dieselbe wie im Hauptpatent (hierzu vgl. auch E. P. 230203; C. **1926**. I. 773). (D. R. P. **421100** Kl. 451 vom 18/7. 1924, ausg. 6/11. 1925. Zus. zu D. R. P. **419463**; C. **1926**. I. 772.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Léon Dlougatch, *Nicolas-Siemionovitch Kournakow, sein Leben, sein Werk, seine Schule.* Er wurde am 24/11. 1860 zu Nolinsk (Gouvernement Viatka) geboren, war von 1885—1919 am Berginstitut in Petersburg, um dann als Professor an die Hochschule für Elektrotechnik daselbst zu gehen. Von da ab ist er bald Mitglied aller naturwissenschaftlichen Gesellschaften u. hat gleich TAMMANN bedeutend am Fortschritt der Metallographie mitgearbeitet. Einzelheiten, auch über seine Arbeiten, gibt der Aufsatz. (Rev. de Métallurgie **22**. 650—62. 711—32. 1925.) WILKE.

T. R. Herndon, *Berechnung der Erzausbeute in einem Blei-Zink-Konzentrator.* Es wird die Ableitung einer Formel zur Berechnung des Wirkungsgrads u. der täglichen Produktion eines Konzentrators für Erze, aus denen 2 Komponenten gewonnen werden, angegeben. (Engin. Mining Journ. Press. **120**. 942. 1925.) ENS.

A. Weyel, *Wesen und Neugestaltung des Spateisensteinröstbetriebes.* Vf. bespricht die Grundsätze einer zweckmäßigen Spateisensteinröstung u. die Gestaltung eines modernen Röstbetriebes. (Stahl u. Eisen **45**. 2117—18. 1925. Düsseldorf.) LÜDER.

R. Spannbauer, *Einfluß der Beschickungsvorrichtung auf die Verteilung und auf das Niedergehen der Beschickung im Hochofen.* (Stahl u. Eisen **46**. 8—11. Budapest.) LÜDER.

J. H. Ledeboer, *Das Hochofenwerk in Ymuiden.* Vf. beschreibt das neue Hochofenwerk in Ymuiden nebst Hafenanlage, Lagerplatz, Kokerei u. Kraftwerk. (Stahl u. Eisen **45**. 2105—12. 1925. Beverwijk [Holland].) LÜDER.

H. Illies, *Elektroreinigung für Hochofengase.* Vf. berechnet, daß die elektr. Reinigung des Hochofengases der Naßreinigung aus wirtschaftlichen Gründen vorzuziehen ist. Eine Reinigungsanlage nach COTTREL wird beschrieben. (Feuerungstechnik **14**. 37—39. 1925. Amberg.) NEIDHARDT.

Albert Schmitz, *Das Torkretverfahren im Hüttenbetriebe.* Vf. beschreibt das Torkretverf., ein Überziehen u. Auskleiden von Schmelzöfen usw. mit einer Schicht feuerfesten Materials durch Spritzen mit Hilfe der Torkretkanone. (Stahl u. Eisen **46**. 13—16. Düsseldorf.) LÜDER.

Hans Nathusius, *Amerikanische Elektroöfen zum Schmelzen von Metallen. Der Detroit-Elektroschaukelofen.* (Vgl. S. 479.) Vf. gibt eine Beschreibung von modernen elektr. Öfen, dem Ajax-Wyatt- u. dem Detroit-Ofen. Die Arbeit enthält prakt. Betriebsergebnisse u. Kostenaufstellungen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **69**. 1470—73. 1925. Berlin.) LÜDER.

J. E. Fletcher, *Spurenbeziehungen von Eisenmetallen.* II. (I. vgl. S. 1275.) Der Einfluß der verschiedenartigen Herst. wird besprochen. (Foundry **53**. 929—33. 1925.) WILKE.

E. Richards, *Die Widerstandsfähigkeit des Graugusses gegen Erhitzung.* Die Erhitzung von *Gußeisen* bewirkt dauernde Volumenveränderung, wenn gewisse Be-

dingungen vorliegen. Vf. betrachtet als prakt. Beispiele: Schmelzkessel, Roststäbe u. Dieselmaschinenteile. (Gießereiztg. **22.** 726—28. 1925. Berlin.) LÜDER.

R. T. Rolfe, *Eine weitere Bemerkung über gezogenen Stahl.* Die Behauptung Vfs., daß die im Markt befindliche Qualität „free-cutting" einen zu hohen Gehalt an S hat u. deshalb große Bruchgefahr besitzt (Metal Ind. [London] **27.** 101; C. **1925.** II. 2228) konnte an dem Verh. von 10 3,7 cm hexagonalen Stäben bewiesen werden. Die chem. Unters. ergab: 0,14% C, 0,01% Si, 0,16% S, 0,118% P u. 0,64% Mn, die physikal.: Zugfestigkeit 33,28 t/sq. in., Dehnung 20%, Einschnürung 33,6%, Fließgrenze 26,0 t/sq. in. Die Stäbe zeigten S-Seigerung, die analyt. mit 0,22% nachgewiesen werden konnte. Ein Gehalt von 0,12% S an ist also auf alle Fälle als gefahrbringend zu bezeichnen. (Metal Ind. [London] **27.** 343—44. 1925.) WILKE.

R. de Fleury, *Die Rolle der Leitfähigkeit in den Stählen für Ventile.* Es wird auf die Wichtigkeit der Wärmeleitfähigkeit aufmerksam gemacht. (Rev. de Métallurgie **22.** 750—52. 1925.) WILKE.

Walter G. Hildorf, *Verbesserungen an Automobilstählen.* Die Probleme der Automobilindustrie werden besprochen zwecks Anregung der Fe-Industrie zur Abstellung teilweiser fehlerhafter Darst. u. Verbesserung der bisherigen Erzeugnisse. Vor allem müßten schon im Stahlwerk die schlechten Stücke ausgelesen werden, da die durchschnittliche Qualität nicht zufriedenstellend sei. (Iron Age **116.** 1378 bis 1380. 1447—50. 1925. Reo Motor Car Co., Lansing, Mich.) WILKE.

R. Hohage, *Die Wärmebehandlung des Werkzeugstahles im Zechenbetriebe.* Vf. gibt eine Übersicht der Faktoren, die zur Erzielung bester Stahlqualitäten maßgebend sind. Insbesondere werden die einzelnen Arbeitsvorgänge des Glühens, Härtens, Schmiedens behandelt, u. auf diejenigen dabei vorkommenden Fehler hingewiesen, welche im Zechenbetriebe häufiger in Erscheinung treten. (Glückauf **61.** 1649—55. 1925. Essen.) LÜDER.

E. H. Schulz und **W. Jenge**, *Beitrag zur Frage der Wärmebehandlung und Prüfung von Chrommagnetstahl.* Vff. erklären den schädlichen Einfluß einer zu langen u. zu hohen Erhitzung vor der Härtung auf die magnet. Eigenschaften von Cr-Stahl aus dem Vorgang der Lsg. u. der Feinheit des Carbides. Die Unters. eines Co-Stahles ergab das gleiche Bild. Schließlich wird nochmals darauf verwiesen, daß die chem. Zus. eines Stahles nicht allein maßgebend ist für sein magnet. Verh. (Stahl u. Eisen **46.** 11—13. Dortmund.) LÜDER.

Ramond L. Sanford, Walter L. Cheney und **James M. Barry**, *Einfluß der Abnutzung auf die magnetischen Eigenschaften und die Zugfestigkeit von Stahldraht.* Abnutzung erhöht die Permeabilität für kleine magnetisierende Kräfte, vermindert sie aber für größere. Diese Wrkg. ähnelt der des Druckes, ist aber viel geringer. Mit der Änderung der magnet. Eigenschaften ist eine Zunahme der Zugfestigkeit verbunden. (Chem. News **131.** 325—26. 1925. U. S. A. Bureau of Standards.) R. SCHMIDT.

O. von Auwers, *Über den Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften silizierter Bleche.* Vf. unterwarf silizierte Dynamobleche einem Rekrystallisationsvorgang im Vakuum, in H_2 u. in N_2. Die angewendeten Tempp. betrugen 200—1000°. Die dabei erzielten Korngrößen waren von den betreffenden Atmosphären unabhängig, die magnet. Eigenschaften dagegen zeigen deutliche Abhängigkeit von den angewandten Gasen. (Ztschr. f. techn. Physik **6.** 578—82; Physikal. Ztschr. **26.** 699—700. 1925. Berlin.) LÜDER.

F. Stäblein, *Über Dauermagnete.* Vf. gibt eine Übersicht über die heute üblichen Dauermagnetstähle u. ihre Eigenschaften an Hand einer Reihe von Kurvenbildern. (Ztschr. f. techn. Physik **6.** 582—88; Physikal. Ztschr. **26.** 700—06. 1925. Düsseldorf.) LÜDER.

W. Geo. Waring, *Zinkverbindungen bei hohen Temperaturen.* Durch Verflüchtigung bei hohen Tempp. u. Oxydation an der Oberfläche der Charge, wo die vorhandene Hitze verwendet werden kann, ist es möglich, einen Zinkdampf zu gewinnen, in dem die mikrokryställinen Teilchen des ZnO selektiv mit dem allmählichen Fall der Temp. krystallisieren, bevor einer der (hypothet.) eutekt. Punkte erreicht ist, unterhalb deren die gemischten Krystalle entstehen können, die dann mehr oder weniger lösliche Verbb. einschließen. Es ist außerdem möglich, den so gewonnenen reinen Dampf einem geeigneten Ammoniakverf. zu unterwerfen, das nicht die zahlreichen Mißhelligkeiten ergibt wie bei Anwendung auf die calcinierten oder gerösteten Erze. Durch einen neuartigen Ofen, der kombiniert Hoch- u. Flammofen ist (A. P. 1513775; C. **1925**. I. 1450) konnte dieses Ziel erreicht werden. Mehr als 97% des *Zn*-Gehaltes des Dampfes war sofort in $(NH_4)_2CO_3$ l., nicht mehr als 2% des im Erz enthaltenen Zn ging nicht wiedergewinnbar in der Schlacke oder anderweitig verloren. Die Wiedergewinnung von Au, Ag, Cu u. anderer Elemente wie Cd, Bi u. Sb war gleichfalls zufriedenstellend. Die Oxydation der sulfid. Erze konnte reguliert werden u. geschah an oder in der Nähe der Oberfläche der Charge, so daß die entwickelte Wärme verwertet wurde u. nicht mit den entweichenden Gasen verloren ging. — Der niedergeschlagene Dampf wird mit rund 4-n. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. unter Rühren bei gewöhnlicher Temp. eine knappe Stde. unter etwas reduziertem Druck behandelt. Zn u. Cd werden vollständig gelöst u. das gesamte Pb, Ag, Bi u. Sb in unl. Verbb. übergeführt. Durch Dekantation, Waschen, Filtrieren u. darauffolgendes Brikettieren mit Kohle oder Koks lassen sich die abgeschiedenen Metalle durch einfaches Schmelzen gewinnen. Das ammoniakal. Filtrat wird über Zn-Stücke geleitet, wobei alles Cd mit Spuren Ag ausfällt, nichtgebundenes NH_3 u. CO_2 wird mittels Dampf abgetrieben (u. in dem Prozeß wieder verwandt), wobei das Zn als leicht nicht anhaftendes Pulver, das aus bas. Zinkcarbonat besteht, niederfällt. Es wird filtriert, gewaschen u. auf 400° erhitzt, wobei man fast reines ZnO erhält. In dem restlichen W. wird dann noch das „gebundene" NH_3 wiedergewonnen. (Mining and Metallurgy **6**. 610—13. 1925. Webb City, Mo.) WILKE.

Irmann, *Beitrag zur Kupferraffination im 15- bis 20-t-Ofen mit Halbgas- und mit Gasfeuerung.* Es werden Öfen mit Halbgas- u. Gasfeuerung einander gegenübergestellt. Der Halbgasofen eignet sich zu intermittierendem Betrieb. Die Ausbeute ist aber stark von der Kohleart u. der Geschicklichkeit des Heizers abhängig. Bei gasgeheizten Öfen ist auch bei schlechtem Brennstoff eine sichere u. rascherere Chargenführung möglich. Wichtig ist dabei der S-Gehalt der verwandten Kohle. (Metall u. Erz **22**. 615—17. 1925. Breslau.) ENSSLIN.

—, *Metallisches Tantal.* Es werden die chem. u. physikal. Eigenschaften des Tantalmetalls, seine Verwendung für medizin. Geräte u. als Gleichrichter im Eisenbahnsignalwesen beschrieben. Es wird ferner angeregt, dieses Metall, dem man seit seiner Verdrängung aus der Glühlampentechnik durch W nur wenig Beachtung schenkte, zwecks Auffindung anderer vorteilhafter Eigenschaften genauer zu studieren. (Journ. Chem. Education **2**. 1168—69. 1925. Fansteel Products Co., Chicago.) SITTIG.

Victor Hybinette, *Hitzebeständige Legierung, die bis 2150° F. auch gegen den Angriff von Alkaliverbindungen unter oxydierenden Bedingungen widerstandsfähig ist.* Es werden Legierungen aus Cr, Fe u. Ni besprochen. Es wurde festgestellt, daß die Widerstandsfähigkeit gegen Alkali zunimmt bis zu einem Ni-Gehalt von 35 bis 40%, daß sie aber wieder abnimmt mit noch steigendem Ni-Gehalt. Eine Legierung, die aus 30% Cr, 35% Ni u. 35% Fe besteht, ist beständiger gegen Alkali u. in bezug auf die physikal. Eigenschaften in techn. Beziehung vorteilhafter als

Legierungen dieser 3 Bestandteile ähnlicher Zus. (Journ. Chem. Education 2. 1170 bis 1171. 1925. Wilmington, Delaware.) SITTIG.

—, *Crodon, der neue, aus einer Chromlegierung bestehende Überzug.* Crodon, eine Legierung, die hauptsächlich aus Chrom besteht, kann mit Vorteil verwendet werden als Überzug auf weicheren u. daher leichter bearbeitbaren Metallen. Crodon ist härter als Stahl, beständig gegen Feuchtigkeit u. jegliche Korrosion, gegen jede Säure u. hält Tempp. bis zu 1180° aus. Der Crodonüberzug, der elektrolyt. niedergeschlagen wird, blättert nicht leicht ab, ist haltbar bei mechan. Beanspruchungen, ist blank wie Platin u. kann dem Aussehen nach nicht mit Ni verwechselt werden. (Journ. Chem. Education 2. 1160—61. 1925. Chemical Treatment, New York.) SITT.

K. Wetzel, *Hitzebeständige Metallgegenstände.* Vf. gibt eine Beschreibung des Alitierungsverf., wobei *Al* einige mm tief in eiserne Gegenstände hineindiffundiert u. dadurch eine Zunderung des *Fe* bei höheren Tempp. verhindert. Ferner werden einige bekannte hitzebeständige Legierungen erwähnt. (Umschau 29. 1016 bis 1018. 1925. Frankfurt a. M.) LÜDER.

F. Orme, *Britanniametall und Hartzinn.* Die Geschichte u. Entw. von Hartzinn u. Britanniametall, sowie die Metallurgie, Anwendungen u. Arbeitsmethoden. (Metal Ind. [London] 27. 481—82. 508—10. 530—33. 1925.) WILKE.

Nicolaus, *Das Verhalten des Schriftmetalls bei verschiedenen Temperaturen und Belastungen.* Vf. gibt einige Eigenschaften von Schriftmetallegierungen — 3 bis 10% Sn, 15—20% Sb, Rest Pb — bekannt, die sich aus der Prüfung auf Druck bei verschiedenen Tempp. ergeben. Das Schriftmetall hat keine eigentliche Elastizitätsgrenze, so daß die geringsten Beanspruchungen schon Formänderungen hervorrufen. Die geringe Elastizität verringert sich noch durch Lagern innerhalb einiger Monate. Die Widerstandsfähigkeit nimmt mit steigender Temp. rasch ab. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 388—91. 1925. Berlin-Lichterfelde.) LÜDER.

John W. Bolton, *Über Graugußprüfungen.* I. u. II. I. Die Einflüsse auf einige physikal. Eigenschaften lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Korngröße hat den größten Einfluß. Die verschiedenen Metalle u. Metalloide beeinflussen die Festigkeit durch 1. Verminderung des Graphits (Cr u. viel Mn). 2. Erhöhung der Festigkeit (Ni). 3. Mechan. Beeinflussung der Graphitausscheidung (P in einigen Fällen). 4. Änderung des C-Gehaltes des Eutektikums (Si). 5. Begünstigung der Graphitbildung (Si u. C). 6. Änderung der Perlit-Transformation. Nr. 2 gehört auch hierzu. Allgemein hat Si wenig Einfluß auf die Festigkeit in den langsam abgekühlten Teilen. Die Zugfestigkeit hängt von dem Betrag u. der Verteilung des Graphits, dem gebundenen C, allgemeinen Korngröße u. Nichtvorhandensein von Schwindung ab. Beim Biegevers. sind der prozentuale Gesamt-C-Gehalt, die Abkühlung u. die verschiedenen Elemente von Bedeutung. Aber viele dieser Wrkgg. sind verschieden stark bei der Zug- u. Biegefestigkeit. Die Wrkgg. der Größe des Querschnitts sind beim Zugvers. größer. — II. Die verschiedenen Methoden, nach denen Gußeisen gewöhnlich untersucht wird, werden beschrieben u. in einer Zusammenfassung hervorgehoben, daß die Beträge der 4 Hauptbestandteile Perlit, Ferrit, Graphit u. Steadit annähernd richtig durch Analyse, aber die Größe u. Verteilung der Körner am besten mkr. ermittelt werden. (Foundry 53. 912—15. 959—61. 1925. The Niles Tool Works Co., Hamilton, O.) WIL.

R. Mailänder, *Die Härteprüfung von gehärteten Stahlen.* (Kruppsche Monatshefte 6. 204—08. 1925. — C. 1926. I. 774.) WILKE.

G. Welter, *Dynamisch-elastische Messungen an der Torsionsmaschine.* (Ztschr. f. Metallkunde 17. 385—87. 1925. Frankfurt a. M.) LÜDER.

F. Sauerwald und **H. Wieland**, *Über die Kerbschlagprobe nach Schüle-Moser und die Kerbzähigkeit von einigen Messingen, Kupfer und Aluminium bei Raumtemperatur und in der Wärme.* Vff. geben eine eingehende Kritik der Kerbschlag-

probe u. haben eine Reihe von Werkstoffen nach dieser Methode untersucht. Der Arbeit sind eine Reihe von Tabellen, Diagrammen u. Photographien beigefügt. (Ztschr. f. Metallkunde **17**. 358—64. 392—99. 1925. Breslau.) LÜDER.

Bernhard Osann, *Grundlagen zur Berechnung des Gießereischachtofens.* Vf. gibt ein Verfahren zur Berechnung eines Gießerei-Schachtofens u. des dazu gehörigen Gebläses für jede Leistung. (Stahl u. Eisen **45**. 2147—51. 1925. Clausthal.) LÜDER.

Franz Roll, *Neue Wege in der Gasdurchlässigkeit bei Formsanden.* Vf. behandelt die Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit von der Feuchtigkeit u. von der Temp. des Formsandes. Hierbei verhalten sich die einzelnen Gase (Luft, O_2, CO, CO_2) verschieden. (Gießereiztg. **22**. 723—25. 1925. Würzburg.) LÜDER.

Otto Held, *Einiges aus der Kleinbessemerei.* Vf. gibt einige Betriebserfahrungen der Kleinbessemerei bekannt, behandelt insbesondere den Konverter, die Eigenschaften des Stahlrinneneisens, Gattierungen, die Entschwefelung durch Na_2CO_3 nebst Analysen u. die Formsande. (Gießereiztg. **22**. 717—22. 1925. L. [Oesterreich]). LÜDER.

G. Masing, *Eigenspannungen in kaltgereckten Metallen.* Vf. untersuchte die an kaltgereckten Materialien auftretenden Spannungen durch Messung der Streck- u. Stauchgrenzen u. ihre Beeinflussung durch schwaches Glühen. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 569—73. 1925. Berlin.) LÜDER.

Rudolf Stotz und **Fritz Henfling**, *Die Schwindung und Glühausdehnung von Temperguß.* Vff. untersuchten diejenigen Einflüsse, die für die Schwindung u. Glühausdehnung von Temperguß maßgebend sind. Die Schwindung des Rohgusses beträgt prakt. 2% u. wird von den in der Praxis vorkommenden Änderungen der chem. Zusammensetzung nicht beeinflußt, ist auch unabhängig von der Wandstärke. Sie kann durch hohe Gießtemp., starke Anschnitte u. Gießtrichter, auch durch mechan. Mittel vermindert werden. Die Länge beim Glühen wird größer durch erhöhten Gehalt an Si u. C, geringer durch Mn u. S. (Stahl u. Eisen **45**. 2137—47. 1925. Stuttgart-Kornwestheim u. Krefeld.) LÜDER.

S. Field, *Elektroplattierung. Eine Übersicht über den neuesten Fortschritt.* Kurze allgemein gehaltene Abhandlung. (Metal Ind. [London] **27**. 553—54. 1925.) WILKE.

Alfred Uhlmann, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Gegenständen aus Metallpulver oder Metallpulvergemisch*, die mit nicht metall. Stoffen durchsetzt werden können, nach Patent 405880, 1. dad. gek., daß das fein verteilte Metall oder der Metallschlamm durch die Behandlung einer Metallsg. mit Kathodenstrahlen oder ähnlichen elektr. Strahlen gewonnen wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, gek. durch einen die Antikathode enthaltenden Behälter für die Metallsg. u. einer außerhalb der Lsg. befindlichen Kathode. (**D. R. P. 409734** Kl. 40b vom 15/6. 1922, ausg. 19/10. 1925. **Zus. zu D. R. P. 405880; C. 1926. I. 780.**) KÜHLING.

XV. Gärungsgewerbe.

E. Ehrich, *Die Oktobermalze dieser Kampagne.* Besprechung der Ergebnisse der Unters. von 100 Pilsener Malzen; die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **65**. 1681—82. 1925. Worms a. Rh.) RÜHLE.

Viktor Bermann, *Über die Farbbestimmung im Malze.* Erörterung dieser Best. auf Grund der Ostwaldschen Farbenlehre. (Wchschr. f. Brauerei **42**. 317—18. 1925. Ölmütz.) RÜHLE.

Dietrich Wiegmann, *Malze aus Gerste der Ernte 1925.* Besprechung der Analysenwerte von 60 Malzmustern; die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammen-

gestellt (vgl. nachf. Ref.) (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **65**. 1659—60. 1925. Weihenstephan.) RÜHLE.

Dietrich Wiegmann, *Gersten der Ernte 1925.* Es werden die Ergebnisse der Unters. von 219 Gerstenproben besprochen. Der Proteingehalt wurde in 200 Proben, der Extraktgehalt in 115 Proben festgestellt. Der Wassergehalt sämtlicher Proben schwankte von 9,6 bis 21,1%, im Mittel 16,1%; der Proteingehalt in der Trockensubstanz war 9,50 bis 16,75%, im Mittel 12,57%; der Extraktgehalt in der Trockensubstanz war 73,50 bis 80,37%, im Mittel 78,90% (vgl. vorst. Ref.) (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **65**. 1693—94. 1925. Weihenstephan.) RÜHLE.

A. Churchman, *Die Vergärung von Kakaoschalen.* Die bei der Kakaobereitung abfallenden Schalen werden mit verd. H_2SO_4 unter Druck aufgeschlossen, nach dem Neutralisieren mit $CaCO_3$ u. Filtrieren wird der Zuckergehalt des Extrakts bestimmt u. unter Zusatz von Bakterien vergoren. Der Zuckergehalt des Extrakts ist gering, ebenso der Gehalt an A., so daß sich eine Ausbeutung im Großen nicht lohnt. Der Gehalt an Zucker im Extrakt steigt mit steigendem Druck. Die günstigsten Bedingungen sind: Erhitzen mit 0,5%ig. H_2SO_4 bei 6 Atmosphären eine Stunde. Ausbeute 4,40% *A.* (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T. 540—42. 1925. ENSZLIN.

Ed. Willemart, *Das Kochen der Bierwürzen mit Dampf.* Vf. behandelt die vorteilhafteste Art, Bierwürze mit Dampf zu kochen. Zum Anheizen dienen am besten kurze Heizelemente kleinen Durchmessers u. Rühren der Fl. Eine Rückführung im geschlossenen Kreislauf ist nicht zu empfehlen. Beim Kochen kann man mit Rückführung arbeiten. Die Kessel sind am besten breit u. wenig tief mit halbrundem Boden. Mit höherem Dampfdruck werden klarere Biere erhalten. Durch Rühren kann man die Kochdauer verringern. Kochen unter Druck ergab gute Resultate. Der Hopfengeschmack wurde etwas verändert, was sich durch Zusatz von H_2SO_4 verhindern ließ. (Chimie et Industrie **14**. 686—90. 1925.) JUNG.

L. Heintz, *Über die Titration bei der Hopfenbitterstoffbestimmung.* Sie geschieht nach SEIBRIGER (Wchschr. f. Brauerei **30**. 610; C. **1914**. I. 302). Sehr genaue Ergebnisse erhält Vf. hierbei mit dem Acidimeter nach LÜERS. Die Ausführung des Verf. wird genau beschrieben. (Wchschr. f. Brauerei **42**. 325. 1925.) RÜHLE.

Staiger, *Über Aldehyd- und Fuselölbestimmung.* Vf. erörtert die üblichen Aldehydbestimmungsverff. in Branntwein nach ihrer Ausführung u. Brauchbarkeit. Es empfiehlt sich, in Übereinstimmung mit der Reichsmonopolverwaltung das Hydroxylaminverf. zu verwenden, u. in Zweifelsfällen das Rippersche Verf. zur Nachprüfung heranzuziehen. (Brennereiztg. **42**. 231—32. 1925.) RÜHLE.

Anselm Bohanes, *Modifikation der Methode zur Bestimmung flüchtiger organischer Säuren.* Bei *Wein*analysen sowie in allen anderen Fällen, wo flüchtige neben nichtflüchtigen Säuren bestimmt werden sollen, wird statt der üblichen Methode von LANDMANN folgende empfohlen, um die Dauer der Dest. abzukürzen. Man setzt der zu destillierenden Fl. eine Substanz von höherem Kp. als der der Essigsäure ist zu, die selbst, wenn sie ins Destillat übergeht, dieses nicht angreifen darf. Diesen Bedingungen entspricht Glycerin. Bei kleinen Mengen flüchtiger Säuren versetzt man 100 ccm der zu untersuchenden Fl. mit 50 ccm Glycerin, destilliert bei einer 120° nicht wesentlich übersteigenden Temp., u. wenn nichts mehr übergeht, setzt man 25—35 ccm W. hinzu u. wiederholt die Dest.; das Destillat wird dann titriert. Bei größeren Mengen flüchtiger Säuren erhitzt man die mit Glycerin versetzte Fl. auf 120° u. leitet dann Wasserdampf unter Druck ein, während man die Temp. auf 120° hält; die Dest. wird unterbrochen, sobald keine Säure mehr übergeht u. das Destillat wie üblich titriert. (Chemické Listy **19**. 121—23. 1925.) STOJANOVÁ.

Luckow, *Vaporimeter oder Destillierapparat.* Das Vaporimeter ist zur Best. des A. in Essig u. damit zur Betriebskontrolle in Essigfabriken völlig ungeeignet. Einwandfreie Werte liefert nur der Destillierapp. (Dtsch. Essigind. **29.** 444—46. 1925.) RÜHLE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Friedrich Hermann Lorentz, *Darstellung der Zusammensetzung von Nahrungsmitteln für Demonstrationszwecke.* Ausgezeichnet haltbare Demonstrationszylinder (Abb. in der Quelle) wurden wie folgt bereitet: In den untersten Teil gewöhnliches Leitungsw. mit etwas Formalin. Darauf gefärbte Paraffin-Talg-Ringe, in geschmolzener Form aufgegossen. Alsdann verschieden gefärbte Agarschichten aus 2%ig. Agarlsg. hergestellt u. bei 40° eingefüllt, ebenfalls mit Formalin konserviert, Färbung mit wenig sedimentierenden Farbstoffen (Kohlenpulver, Pulverrot, Pulvergelb, Schlemmkreide, Milch) Abschluß nach oben durch aufgegossenes Hartparaffin. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50.** 257—64. 1925. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) GROSZFELD.

Eloise Jameson, *Anforderungen an Pektin für den Handelsgeleefabrikanten.* Ein gutes Pektin soll hohe Gelierungskraft von garantiertem Gehalt haben, seine p_H soll so sein, daß man bei Verarbeitungen von Lsgg. keine künstl. Säurezusätze machen muß, die Gelierung muß schnell eintreten, Farbe u. Geruch u. Geschmack sollen neutral sein, er muß sich klar lösen u. soll lagerfest sein. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 1291—92. 1925. Corona [Calif.].) GRIMME.

C. Griebel und **M. Nothnagel**, *Zur Verwendung von Apfelpektin enthaltenden Erzeugnissen bei der Herstellung von Marmeladen, Gelees und ähnlichen Fruchtdauerwaren.* (Konserven-Ind. **12.** 465—67. 477—78. — C. **1925.** II. 2110.) GD.

Alfred Mehlitz, *Über die Pektinstoffe.* Bei der Pektinbest. nach dem Ca-Pektatverf. verläuft die Verseifungsreaktion mit NaOH für die ersten 30 Min. zu 90% u. ist nach 7 Stdn. vollständig; eine Ausdehnung der Verseifungsdauer auf 7 Tage änderte das Ergebnis nicht mehr. (Konserven-Ind. **12.** 607—08. 1925.) GD.

Andor Fodor und **Adolf Reifenberg**, *Untersuchungen über die Fermentation von getrocknetem Tabak.* I. *Die Methoden zur Trennung von Nicotin und Ammoniak.* Nicotin u. NH_3 werden zusammen mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Detsillat das Nicotin als Hg-Verb. abgeschieden u. das NH_3 wie üblich nach Dest. bestimmt. (Biochemical Journ. **19.** 827—29. 1925. Jerusalem, Hebräische Univ.) HS.

Andor Fodor und **Adolf Reifenberg**, *Untersuchungen über die Fermentation von getrocknetem Tabak.* II. *Die enzymatische Bildung flüchtiger Produkte aus Nicotin unter der Wirkung der Extrakte aus Tabakblättern.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es konnte gezeigt werden, daß bei der sogenannten Tabakfermentation flüchtige N-haltige Basen entstehen. Diese entstehen unter Einw. einer *Oxydase*, welche aus Nicotin *Pyridin*, *Methylamin* u. *Kohlendioxyd* bildet. Bakterienwrkg. war bei den Verss. ausgeschlossen. Die enzymat. Wrkg. war in unfermentierten an der Luft getrockneten Tabakblättern größer als in rasch getrockneten Blättern. — Durch Titration der aus Pepton in alkal. Lsg. (Dinatriumphosphat) durch den neutralisierten Tabakpreßsaft gebildeten Aminosäuren konnte die Ggw. eines peptolyt. Fermentes (*Peptidase* nach OPPENHEIMERS Nomenklatur) nachgewiesen werden. (Biochemical Journ. **19.** 830—35. 1925. Jerusalem, Hebräische Univ.) HESSE.

W. Lee Lewis, **R. S. Vose** und **C. D. Lowry, jr.**, *Verwendung von Natriumnitrit zum Fleischpökeln.* Da die günstige Wrkg. von KNO_3 auf Frischfleisch auf der Red. zu KNO_2 u. B. von Nitrosohämoglobin als rotfärbende Substanz beruht, lag der Gedanke nahe, sofort mit $NaNO_2$ zu pökeln. Eingehende Verss. ergaben beste Wrkg. bei Verringerung der nötigen Menge auf ca. $^1/_{10}$ der früheren KNO_3-Menge. (Ind. and Engin. Chem. **17.** 1243—45. 1925. Chicago [Ill.].) GRIMME.

W. L. Davies, *Untersuchungen über Fischmehle.* I. *Die Art der wasserlöslichen Stickstoffverbindungen.* Die Zus. der *Fischmehle* schwankt sehr je nach der Art der Herst. u. der Art der verwendeten Fische. Die Haltbarkeit von Fischmehl wird von der Art der anorgan. Bestandteile beeinflußt u. außerdem vom Wassergehalte, der 13—14% nicht übersteigen darf. Es wurden fünferlei verschiedene Fischmehle u. ein Fischdünger untersucht. Dazu wurden je 50 g jeder Probe 2 Stdn. mit 350 ccm W. geschüttelt u. die Auszüge filtriert. In den Auszügen wurden der Säuregehalt gegen Phenolphthalein, sowie der Gesamt-N-Gehalt bestimmt. Der Gesamt-N-Gehalt der Auszüge ist beträchtlich, er schwankt von $^1/_5$—$^2/_5$ des Gesamt-N der ursprünglichen Probe. Der Gesamt-N in 50 g der ursprünglichen Probe schwankte bei den 6 Proben von 3,566—5,140 g; in 350 ccm Extrakt von 0,987 bis 2,147 g, entsprechend % des Gesamt-N der ursprünglichen Probe 21,7—41,8%. Der Säuregehalt (in ccm $^1/_{10}$-n.) schwankte in den 350 ccm Extrakt von 73,6—206,5 ccm. Die 6 Auszüge geben eine purpurviolette Färbung bei Anstellung der Biuretrk.; Kreatin u. Xanthinbasen waren nicht nachweisbar. In den wss. Auszügen zweier Fischmehle fand sich (in % des gesamten l. N × 6,25) Arginin 3,9 u. 4,5, Histidin 1,7 u. 2,2, Lysin 3,1 u. 3,9, NH_3 13,4 u. 11,7. Andere Auszüge wurden hergestellt mit h. W. u. mit k. u. h. A. Sie wurden in gleicher Weise untersucht u. zeigten ebenso wie die k. wss. Auszüge deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Arten Mehlen, insbesondere zwischen den „gelben" u. „weißen". Der Gehalt der Mehle an flüchtigen Basen, bestimmt nach FOREMANS Verf. (Biochemical Journ. **14.** 451; C. **1920.** IV. 458) schwankt sehr bei den verschiedenen Proben, während der Gehalt an NH_3 ziemlich gleichmäßig ist. Die Best. der flüchtigen Säuren zeigt eine größere Zers. von Fett u. Aminosäuren bei den „gelben" Mehlen. Der Gehalt an nichtflüchtigen Säuren ist ziemlich gleichmäßig. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44.** T. 487—91. 1925.) RÜHLE.

George G. de Bord, *Wirkung der Trocknung von Eiern auf die Bakterienflora.* Die Anzahl der lebensfähigen Bakterien in frisch getrocknetem Eipulver hängt von der Güte des Rohmaterials u. der Art der Trocknung ab. In gutem Eipulver wurden 350, in faulem bis zu 2400000 gezählt. Die Trommeltrocknung im Vakuum erhöhte die Anzahl in guten Eiern auf 45000. Im Dotter waren die Bakterien zahlreicher als im Weißen. (Journ. Agricult. Research **31.** 155—64. 1925. U. St. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

Trumpp, *Silofutter, Silomilch.* Die Vorteile des *Siloverf.* der Grünfutterkonservierung, besonders in Hinblick auf die Kinderernährung mit Milch von Kühen, die mit derartigem Futter ernährt werden, werden aufgeführt. Besonderen Wert mißt Vf. dem höheren *Vitamin*gehalt der Silomilch gegenüber der mit den bisher üblichen Fütterungsmethoden gewonnenen Milch bei. (Münch. med. Wchschr. **72.** 2048—50. 1925. München.) FRANK.

O. Fondarinowa, *Über die Färbung der säurebeständigen Bacillen in der Milch.* Da die wachsartigen Stoffe der säurebeständigen Bacillen durch Entfettungsmittel teilweise entfernt werden, wodurch die Farbeaufnahmefähigkeit der Bacillen beeinträchtigt wird, so färbt Vf. das Milchcentrifugat mit Fuchsin noch vor der Behandlung mit Ä. oder Chlf. (Archives des Sciences biol. [russ.] **24.** 247—48. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.) BIKERMAN.

C. F. Jablonski, *Bericht über färbende Zusätze in Nahrungsmitteln.* Nachweis u. Trennungsvorschriften für folgende erlaubte Farbstoffe in Nahrungsmitteln: *Guinea grün B, S* u. *J 433, Gelb AB* (*Benzolazo-β-naphthylamin*), *Gelb OB* (*o-Toluidinazo-β-naphthylamin*). (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8.** 622—26. 1925. U. S. Food and Drug Insp. Stat. New York.) TRÉNEL.

Mario Settimj, *Densimeter mit beweglicher Skala.* (*Eine Modifikation des Milchdensimeters von Quevenne.*) (Annali Chim. Appl. **15.** 378—86. 1925. Siena.) GOTTFR.

T. Furs, *Versuch der bakteriologischen Kontrolle der Leningrader Marktmilch.* Von allgemeinem Interesse ist, daß in der sterilisierten Milch um die Bakterien eine Hülse aus koaguliertem Eiweiß entsteht, die vor der Färbung des Präparats mittels 5%ig. H_2SO_4 entfernt werden muß. (Archives des Sciences biol. [russ.] **24.** 243—46. 1924. St. Petersburg, Inst. f. exper. Med.) BIKERMAN.

E. Klieneberger, *Chemische Analyse durch Bakterien.* Durch Abb. erläuterte Darst., wie das Vorhandensein von Milch u. ihre ungefähre Menge in *Milchschokolade* durch das infolge Gasentw. eintretende Zerreißen einer mit Milchzucker vergärenden Bakterien beimpften Agarschicht gefunden wird. Ähnlich kann der Zuckergehalt von techn. *Casein*, *Frauenmilch* u. dgl. bestimmt werden, u. es lassen sich gewiß diese einfachen, anschaulichen, mit sehr geringen Mengen Material ausführbaren Analysen auch für andere Zwecke mit Vorteil verwenden. (Umschau **29.** 994—95. 1925.) SPIEGEL.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

E. Stiasny, *Bericht über die im Institut für Gerbereichemie der techn. Hochschule in Darmstadt ausgeführten Arbeiten.* Sterile Weiche. Eine 0,1%ig. *Zinkchloridlsg.* wirkte 6 Wochen lang bei Sommertemp. selbst bei fäulnisbefallenen Häuten fäulnishemmend. Es wirkt ebenso stark wie $HgCl_2$, ist aber billiger, ungiftig u. hat weder bei Cr- noch pflanzl. Gerbung schädliche Nachwrkg. Es wird außer bei Betriebsunterbrechung (Streiks u. dgl.) bei Fäulnisgefahr allgemein empfohlen. Haarlockerung. *Pepsin*-HCl wirkt mehr auf *Kollagen* als auf die bei der Haarlockerung zu lösenden Schleimschichtproteine; es kann also Kollagen zerstören, ohne haarlockernd zu wirken, ebenso wie Fäulnis die Haut zerstören kann, ohne haarlässig zu machen. Beizwirkungen (vgl. STIASNY u. DAS GUPTA, Collegium **1925.** 57; C. **1925.** II. 1241). *Pepsin*-HCl äußert keine Beizwirkung. *Kollagen* geht bei Ggw. von 2% Pepsin bei 37° schon nach 4 Stdn. zu 50% in Lsg. Die neutralisierte u. dialysierte Lsg. ergibt sehr reine *Gelatine.* Die Pepsinwrkg. wird durch 1/n. Neutralsalzlsgg. stark gehemmt, ohne daß sich wie bei Trypsin eine spezif. Wrkg. der Anionen bemerkbar macht. Chrombrühen u. Chromgerbung (vgl. STIASNY, LOCHMANN u. MEZEY, Collegium **1925.** 190; C. **1925.** II. 1325; STIASNY u. LOCHMANN, Collegium **1925.** 200; C. **1925.** II. 1326). Die anod. wandernden *Oxalato-* u. *Sulfito-Cr-Verbb.* bewirken allmähliche Angerbung, wie sie sonst durch den Pickel erreicht wird u. führen zu zarten Narben. Die mit Oxalato-Cr-Verbb. angegerbte Haut verträgt Nachbehandlung mit extrem starken bas. Cr-Brühen (z. B. $CrCl_3$-Brühen von Basizitätsgrad 78%) ohne schädliche Wrkg. auf den Narben. Dabei kann man 15—18% Cr_2O_3 in das Leder bringen. Cr_2Cl_3- u. $Cr_2(SO_4)_3$-Lsgg. mit Zusatz von 1 Mol. $(COONa)_2$ gerbt erst bei Zugabe von Alkali. Die Ausflockungszahl von $^1/_3$ bas. $Cr_2(SO_4)_3$-Brühen wird durch Zugabe von geringen Mengen von Na_2SO_3 erniedrigt, von großen erhöht. Die Basizität wird durch geringen Zusatz erhöht, durch weiteren erniedrigt. Bei einem Zusatz von $1^1/_2$ Mol. Sulfit pro Mol. $Cr(OH)(SO_4)$ wird das Maximum der Cr-Aufnahme erreicht, während die Ausflockungszahl ∞ geworden ist. Das alte Cr-Gerbegesetz, wonach die Cr-Aufnahme mit zunehmender Basizität u. mit abnehmender Ausflockungszahl zunimmt, gilt nur für die üblichen bas. $Cr_2(SO_4)_3$ u. $CrCl_3$-Brühen, nicht aber für anod. wandernde gerbende Cr-Komplexe wie die jetzt auch techn. interessanten Sulfito- u. Oxalato-Cr-Verbb. Pflanzl. Gerbbrühen u. pflanzl. Gerbung. (Vgl. STIASNY, Collegium **1925.** 142; C. **1925.** II. 1916). Als Maß für die Gerbwrkg. wird die in bestimmten Zeiten unauswaschbar aufgenommene Gerbstoffmenge gewählt. Bei einer mittleren Teilchengröße liegt das Optimum der Gerbwrkg. Das sogenannte Unlösl. der Gerbbrühen (zu großteilig) u. die phenolartigen Nichtgerbstoffe (zu kleinteilig) sind weniger wertvoll als die mittleren Aus-

salzungsfraktionen. Durch NaCl scheint eine Erhöhung der Gerbwrkg. kleinteiliger Gerbstoffanteile hervorgerufen zu werden; Bestrahlung der Gerbbrühen mit ultravioletten Strahlen bewirkt Teilchenvergrößerung. Gerböle u. Emulgierungsvermögen der sulfurierten Fette. (Vgl. STIASNY u. RIESS, S. 1066.) Studien an Proteinmodellen. Titrationskurven an *Peptiden* scheinen zu zeigen, daß HCl-Lsgg. $<^1/_{10}$-n. sich nur an den freien NH_2-Gruppen nicht an den Peptidgruppen anlagern; Alkaliadsorption aus NaOH-Lsgg. $<^1/_{10}$-n. findet bei $p_H = <10,5$ nur an den COOH-Gruppen, bei $p_H = >10,5$ auch an Peptidgruppen statt. Mit Zunahme der Peptidgruppen wächst dann die Alkaliaufnahme. Die aus den Dissoziationskonstanten der Peptide berechneten isoelektr. Punkte nähern sich mit steigendem Gehalt an Peptidgruppen dem isoelektr. Punkt der Gelatine. (Hexapeptid bei $p_H = 5,32$.) (Gerber **51**. 165—67. 173—76. 1925.) GERNGROSS.

Henri Vourloud, *Untersuchung der Salzfleckenbildung auf der Rohhaut.* Vf. beobachtete das Auftreten von Salzflecken besonders in den Falten zusammengelegter u. aufeinandergeschichteter Häute, ferner an Stellen, wo die Häute durch Stricke zusammengeschnürt waren. Aus Verss., bei denen Hautstücke längere Zeit bei verschiedener Temp. in Blut u. Salslsg. aufbewahrt wurden, wobei durch Phenolzusatz die Fäulnis verhindert wurde, zieht Vf. den Schluß, daß die Hauptfaktoren bei der Salzfleckenb. folgende sind: 1. die Ggw. von Blut, 2. höhere Temp. (30—32°), 3. Zeit. Das NaCl wirkt bei der Salzfleckenb. nicht mit; es hält die Fäulnis auf, aber nicht das Wachstum der Bakterien, die, wie VANEY zeigt, sich auch auf mit NaCl gesätt. Blutserum entwickeln u. die aus dem Blut das Eisen freimachen. Vf. empfiehlt zur Vermeidung von Salzflecken folgende Methode: Salzen der Häute innerhalb 12 Stdn. nach der Schlachtung u. Lagern auf Böcken, die schräg genügend sind, daß die Salzlake gut ablaufen kann. Wenn möglich Einhalten niederer Temp. (8—15°.) (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 231 bis 238. 1925.) RIESS.

Marcel Gillet, *Die Änderungen, die der Krieg in Frankreich in der Industrie der Erhaltungsmittel für Leder herbeigeführt hat.* Vf. bespricht zusammenfassend die aus Wachsen, Harzen, Fetten u. Ölen mit oder ohne Verwendung eines Lösungsmittels hergestellten Zubereitungen, sowie andere Stoffe zum Färben, Entfetten, Leimen u. Vernieren von Leder. (Rev. chimie ind. **34**. 338—41. 1925.) RÜHLE.

J. Jedlicka und **S. Hula**, *Vorläufige Mitteilung über die gerbstoffhaltigen Gallen einiger Bäume Böhmens.* Vff. haben 20 Arten verschiedener Gallen von 8 verschiedenen Baumarten untersucht. Von den 14 gerbstoffhaltigen Arten gehörte mit einer Ausnahme der Gerbstoff zur Protokatechureihe. Besonders die durch den Stich der Pemphigus spirothecae Pass. verursachte Galle findet sich in großen Mengen auf einheim. Pappeln. Sie enthält bis 27% vom Trockengewicht an Gerbstoff. Der Extrakt dieser Gallen hat bei 31% W. 21% Gerbstoff u. 48% Nichtgerbstoffe. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 256—58. 1925.) RIESS.

K. Seshachalam Choudary, *Gärung von Divi-Divi-brühe.* I. (Vgl. S. 1091.) Divi-Divi-brühen unterliegen leichter der Fermentation (B. von Unlöslichem, Gerbstoffverlust, Säureb.) als andere Gerbstoffe. Vf. untersucht die Veränderungen beim Stehen von k. u. h. Auszügen aus Divi-Divi-pulver u. Schoten: Der Verlust an Gesamtlöslichem beträgt nach 50 Tagen 26—28%; der Verlust ist größer bei den Extrakten aus Schoten als bei dem aus dem Pulver u. größer bei k. als bei h. Auszügen. Der Gerbstoffverlust ist bei Extrakten aus Pulvern größer als aus Schoten u. größer bei h. als bei k. Auszügen. Das Verhältnis von Gerbstoff zu Nichtgerbstoff nimmt ab. Der Verlust an Gesamtlöslichem u. Gerbstoff ist um so größer, je feiner das Pulver war (ausgesiebt). Je stärker die Brühen, desto geringer sind die Verluste. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 31—37. 1925.) RIESS.

U. J. Thuau und **Lucien Favre**, *Reinigung von Gerbereiabwässern mittels schwefliger Säure.* Bei der Reinigung von Gerbereiabwässern, die giftige Stoffe wie NaOH, Kalk, Na_2S etc. enthalten, erfüllt die SO_2 einen dreifachen Zweck: 1. Neutralisieren der Alkalität, 2. Zerstören des H_2S unter B. von Schwefel, 3. antisept. Wrkg. Man läßt 24 Stdn. absitzen. Der getrocknete Nd. (48,5% S) kann zu SO_2 verbrannt werden, wobei die Verbrennungswärme zum Trocknen des Nd. dient. Das gereinigte W. ist fast farb- u. geruchlos u. enthält fast nur Sulfit. Die Unkosten sind geringer als $^1/_{10}$ der der Reinigung mit Chlorkalk. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 39—44. 1925.) Riess.

F. C. Thompson und **W. R. Atkin**, *Der britische Sektionsausschuß für Hautpulver und Gerbstoffanalyse.* Im isoelekt. Punkt (p_H = 4,8) kann Kollagen als frei von Basen u. Säuren betrachtet werden. Das Hautpulver der S. L. T. C. hat ein p_H von 6—6,3, enthält also Alkali, das mit den sauren Nichtgerbstoffen in Lsg. geht u. deren Gewicht erhöht. Verss., die von den Ausschußmitgliedern mit azidifizierten Hautpulvern an Mimosa-, Myrobalanen- u. Quebrachoextrakten ausgeführt wurden, ergaben, daß durch Vorbehandlung der Hautpulver nach der Chromierung mit 10 ccm 1-n. NaCl u. 10 ccm $^1/_{10}$-n. HCl (auf 6,5 g Hautpulver) die verschiedenen Hautpulver in ihrem Verh. bei der Gerbstoffanalyse sehr ähnlich werden. Die Azidifizierung durch direkte Behandlung mit der verd. Säure gab keine befriedigenden Ergebnisse. Weitere Verss. der Mitglieder über die Vorbehandlung des zur Gerbstoffbest. nach der Schüttelmethode verwendeten Hautpulvers mit einem Essigsäure-Na-Acetatpuffer von p_H = 4,6 vor der Chromierung ergaben eine Verminderung der Differenzen in den Gerbstoffbefunden bei Verwendung verschiedener Hautpulversorten auf etwa $^1/_3$, doch wurden durch eine derartige Vorbehandlung nicht die Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen verschiedener Analytiker beseitigt. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 157—60. 405—7. 1925.) Riess.

J. R. Blockey, *Analyse vegetabilischer Sohlleder.* Auf Veranlassung der brit. Sektion der S. L. T. C. stellt Vf. folgendes Schema für die Sohllederanalyse auf: Probenahme; Zahl der Stücke = $0{,}7 \cdot \sqrt{x}$ (x = Zahl der Leder) in Größe 5 × 15 cm. Analyse: (Leder in Stücke von 0,5 × 20 mm zerschnitten, nicht gemahlen) Wasser: 2 g 16—18 Stdn. bei 95—100° getrocknet; (alle Daten auf 15% Wassergehalt berechnet) Asche: 5 g; Fett: 20—25 g mit PAe. (40—60°) extrahiert, Rückstand bei 95—100° getrocknet; Auswaschbares: nach Procter (bei 45°); Hautsubstanz: Makrokjeldahl; Mineralsäuren: nach Procter-Searl. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. **9**. 307—15. 1925.) Riess.

Georges Hugonin, *Bericht der internationalen Kommission für die quantitative Gerbstoffanalyse.* Die Titrationskurven des Hautpulvers von Atkin u. Campos haben verschiedene Fehler der offiziellen Methode der S. L. T. C. aufgedeckt. Das Analysenhautpulver hat ein p_H von 6,1—6,3 (also auf der alkal. Seite des isoelektr. Punktes), während die Gerbbrühen sauer sind (p_H = 2,9—4,5). Das Alkali des Hautpulvers bildet mit den sauren Nichtgerbstoffen l. Salze, welche deren Gewicht erhöhen. Der Begriff der „Azidität" des Hautpulvers ist irrig; er entspricht der Alkalimenge um 6,5 g Hautpulver von p_H = 6,1—6,3 auf p_H = 8 (Phenolphtalein) zu bringen. Auch stellt sich das Gleichgewicht zwischen Hautpulver u. Außenfl. erst innerhalb ca. 48 Stdn. ein. Es folgt ein Arbeitsplan zur Unters. der Beseitigungsmöglichkeiten dieser Irrtümer. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. **9**. 15—23. 1925.) Riess.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 25. Januar 1926.