

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Name und Geschichte des „Galizensteins“*. Geschichtliche Betrachtung über die Bezeichnung „Galizenstein“ für Zinkvitriol. (Chem.-Ztg. 47. 2—3. 41—42.) PFLÜCKE.

Leo Wessely, *Name und Geschichte des „Galizensteins“*. Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von LIPPMANN. (Chem.-Ztg. 47. 131.) PFLÜCKE.

B. Winderlich, *Die erste Kenntnis des roten Phosphors*. Historische Bemerkung über die erste Kenntnis des roten P. (Chem.-Ztg. 47. 297.) PFLÜCKE.

Notiz über das Leben und die Arbeiten von Philipp August Guye. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 661—72.) NITSCHKE.

A. Röttgen, *E. A. Merck* †. Nachruf auf den Mitinhaber und Leiter der Firma E. MERCK-Darmstadt, geb. am 30. 7. 1855, gest. am 26. 2. 1923. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 65—67.) DIETZE.

A. Eiselsberg, *Gedächtnisrede auf W. C. Röntgen*. Gehalten in der Gesellschaft für Ärzte am 1/3. 1923. (Wien. klin. Wchschr. 36. 432—35.) PFLÜCKE.

C. Neuberger, *Ernst Salkowsky* †. Nachruf auf den bedeutenden, am 8. März 1923 verstorbenen physiol. Chemiker, Vorsteher der chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ. Berlin. (Biochem. Ztschr. 138. 1—4.) WOLFF.

James F. Couch, *Die Entwicklung chemischer Terminologie. II. Phototropismus. Organotropismus*. (Vgl. Amer. Journ. Pharm. 95. 150; C. 1923. I. 1554.) Die Ausdrücke Phototropismus, Geotropismus, Chemotropismus usw., die von Biologen und Biochemikern zur Beschreibung wahren tropist. Verh. verwendet werden, sollten durch die Bezeichnungen Phototaxis, Geotaxis, Chemotaxis usw. ersetzt werden. Der Photochemiker kann „Phototropismus“ für reversible isomer. Veränderungen durch Lichtenergie beibehalten. Die chemotherapeut. Ausdrücke Organotropismus und Neurotropismus sind durch Organophilismus und Neurophilismus zu ersetzen. Das Wort Tropismus ist nur als Gattungsbezeichnung für Erscheinungen echten tropist. Verhaltens zu verwenden. (Amer. Journ. Pharm. 94. 343—47. 1922.) DIETZE.

James F. Couch, *Die Entwicklung chemischer Terminologie. III. „Micella“*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Ausdruck „das Micell“, Plural „die Micelle“ wurde 1877 von NÄGELI ursprünglich für botan. Zwecke vorgeschlagen, in neuerer Zeit bedeutet er die letzten Teilchen von Kolloidstoffen, allgemein das „letzte lebende Ding.“ Die moderne engl. Form „Micella“ u. „Micellae“ ist nicht einwandfrei und würde besser durch „Miel“ bzw. „Mielcs“ ersetzt. (Amer. Journ. Pharm. 94. 470 bis 477. 1922.) DIETZE.

W. Herz, *Physikalische Chemie im Jahre 1922*. Fortschrittsbericht. (Chem.-Ztg. 47. 297—98. 301—3. 346—48. 391—93. 405—8. 470—72. 493—95. 514—15.) PFL.

William D. Harkins, *Die Stabilität der Atomkerne, die Trennung von Isotopen und die Regel der ganzen Zahlen* (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1038; C. 1922. III. 309 u. MULLIKEN u. HARKINS Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 37; C. 1922. III. 1368). Vf. behandelt die bisherigen Ergebnisse über Stabilität u. Methoden zur Trennung von Isotopen u. die Theorie des Aufbaus der Atomarten aus H-Atomen u. α -Teilchen. Die Regel der ganzen Zahlen (modifizierte Prout'sche Hypothese) besagt nach Vf., daß das At.-Gew. jeder reinen Atomart, die also kein bloßes Isotopengemisch ist, sehr nahe einer ganzen Zahl liegt, wenn man das

At.-Gew. von Sauerstoff = 16 setzt. Es werden 5 Stabilitätsprinzipien aufgestellt: 1. kein Kern ist stabil, wenn nicht die Zahl der Elektronen, die er enthält, gleich der oder größer als die Hälfte der Anzahl der Protonen ist; 2. je positiver der Kern in bezug auf den entsprechenden Gehalt an Protonen wird, desto negativer muß er auch in bezug auf den entsprechenden Gehalt an Elektronen werden; 3. die Elektronenzahl der meisten Kerne ist eine gerade Zahl; 4. Atomkerne oder Gruppen von Protonen u. Elektronen in Atomkernen sind im allgemeinen stabiler, wenn sie eine gerade als wenn sie eine ungerade Zahl von Protonen haben; 5. Elemente mit gerader Atomnummer kommen viel häufiger vor als solche mit ungerader.

An Li, für das Isotopen der At.-Gew. 6 u. 7 existieren sollten, werden die Prinzipien für die Voraussage von Isotopen erläutert u. gezeigt, weshalb hypothet. Li-Atome der At.-Gew. 5 bezw. 8 nicht existieren können. — Die durch 4 teilbaren At.-Gew. liegen den ganzen Zahlen näher als die, bei denen dies nicht der Fall ist, was daher rührt, daß erstere aus α -Teilchen aufgebaut sind. Das Gebiet der Kernladungen zwischen 28 und 92 ist das zahlreicher stabiler Isotopen, weshalb für die gewöhnlichen Elemente (Isotopengemische) die Proutische Hypothese auch nicht annähernd erfüllt ist. Unterhalb der Kernladung 28 sind Isotope selten, weshalb hier die Ganzzahligkeit des At.-Gew. die Regel ist. Die Theorie von RUTHERFORD, daß die leichten Atome hauptsächlich aus Partikeln der Masse 3 aufgebaut sind, trifft nicht zu. Die Möglichkeit der spektroskop. Unterscheidung von Isotopen wird betrachtet und der Schluß gezogen, daß Isotopen sich chem. unterscheiden sollten. Ein Überblick wird gegeben über die angewandten Methoden bei der Trennung der Isotopen von Ne, Cl u. Hg, und für die Trennung von Zn u. Cd mittels einer Dest.-Methode werden vorläufige Verss. mitgeteilt. (Journ. Franklin Inst. 194. 329—356. 521—535. 645—681. 783—814. 1922; 195. 67—106. Chicago.)

BEHRLE.

H. A. Lorentz, *Über Whittakers Quantenmechanismus im Atom*. Kritische Bemerkungen zu WHITTAKERS Modell (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 42. 129; C. 1923. I. 1058, auf dessen Bedeutung Vf. hinweist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 453—61. 1922.)

K. WOLF.

E. Puzeddu, *Zur Vereinheitlichung der Gesetze über die chemischen Verbindungen*. Nach einer kritischen Erörterung der klassischen Gesetze über die Zus. der chem. Verb. schlägt Vf. vor, diese in ein einziges Gesetz zusammenzufassen u. ihm die Form des von CANNIZZARO 1858 ausgesprochenen Atomgesetzes zu geben: „Die verschiedenen Mengen eines Elementes, welche in den verschiedenen Molekülen seiner Verb. enthalten sind, bestehen alle aus ganzen Vielfachen ein u. desselben Quantums, das man Atom nennt.“ (Gazz. chim. ital. 53. 204—9. Cagliari, Univ.)

OHLE.

J. N. Brønsted und Agnes Petersen, *Studien über Löslichkeit*. III. *Die Löslichkeit von Metallamminsalzen in Salzlösungen*. (II. Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1448; C. 1921. I. 390.) Die früher für die Löslichkeitsbeeinflussung durch gel.

Salze abgeleitete Formel: $\log s/s_0 = a \left(\sqrt[3]{c_i} - \sqrt[3]{s_0} \right)$, in der s u. s_0 die Löslichkeit des Salzes in der Salzlsg. bezw. in reinem W. u. c_i die Gesamtkonz. in der gesätt. Lsg. bezeichnen (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 767; C. 1920. III. 326), wurde in der Weise geprüft, daß aus den beobachteten Werten von s u. s_0 sowie aus dem Werte von c_i der Faktor a berechnet wurde, dessen Wert nach der Ableitung der Formel konstant sein muß. Die Unters. erstreckte sich auf eine große Zahl der in W. wl. Kobaltamminsalze, von denen 1—1-, 2—2-, 1—2- u. 3—3-wertige Salze zur Anwendung gelangten. Die zugesetzten Salze gehörten entweder den gleichen oder anderen Salztypen an. Als qualitative Regeln werden aus den Versuchsergebnissen die folgenden abgeleitet: Der Einfluß des zugesetzten Salzes nimmt mit

der wachsenden Wertigkeit des Ions des zugesetzten Salzes zu, u. im Falle eines 3–2-wertigen Salzes tritt schon bei geringen Konz. des zugesetzten Salzes eine enorme Zunahme der Löslichkeit ein. Ist gleichzeitig auch die Wertigkeit des auflösenden Salzes > 1 , so ist der Einfluß des Vorzeichens der elektr. Ladung sehr ausgeprägt insofern, als die höchsten Löslichkeitswerte dann eintreten, wenn die mehrwertigen Ionen des Zusatz- u. des auflösenden Salzes von entgegengesetztem Vorzeichen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2265–92. 1921. Kopenhagen.)

BÖTTGER.

K. Charitschkow, *Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von kolloidalen anorganischen Salzen im Zusammenhang mit den Theorien des Kolloidzustandes*. Bei Wechsellsgg. von Naphensäuresalzen in Bzl.-Lsgg. mit gasförmigen Säuren bilden sich kolloidale Lsgg. von Salzen dieser Säuren: z. B. CuCl_2 , HgCl_2 , NaCl , Na_2CO_3 usw. Beim Durchleiten von HCl durch Naphensäuresalz dreiwertigen Eisens entsteht anstatt FeCl_3 ein Sol von FeCl_2 . — Vf. entwickelt eine Theorie, nach welcher die B. von Solen, Krystallen u. Gelen durch die Affinität zwischen den Phasen bestimmt ist. Ist sie groß, so bleibt das System dispers, nimmt sie ab, so bilden sich reguläre Krystalle; um so kleiner sie ist, desto unregelmäßiger ist die Krystallform des Nd., bis er schließlich amorph wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 91–96. 1920. Rostow.)

BIKERMAN.

K. Charitschkow, *Über das Phänomen von Winkelblech oder Pseudoextraktion und über ihre Bedeutung für die Kolloidchemie. (Neue Methoden der Extraktion fester Stoffe.)* Vf. meint, daß der Winkelblecheffekt dadurch zustande kommt, daß die Solteilchen mechan. weggeschleppt werden von den Tröpfchen der zugesetzten, mit dem Lösungsm. nicht mischbaren Fl. Deshalb soll auf den Effekt die Formel des freien Falls in Fl. $v = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} \cdot (s - s') g$ anwendbar sein (Druckfehler im Original!). Experimentell wurde Pseudoextraktion von Gelatine, Agar-Agar u. ölsaurem Na untersucht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 96–107. 1920. Rostow.)

BIKERMAN.

J. Duclaux, *Die Konstitution der kolloiden Gele*. Gestützt auf die Unters. von DUGLAUX u. WOLLMAN (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 414; Caoutchouc et Guttapercha 17. 10579; C. 1920. III. 233. 1921. I. 132) stellt Vf. die Hypothese auf, daß die reversiblen Gele außer dem Lösungsm. und einer festen schwammförmigen Substanz noch einen dritten Bestandteil enthalten, der im Lösungsm. echt oder kolloidal gelöst das „Plasma“ des Gels bildet. Die Moleküle dieser Substanz müssen so groß sein, daß sie einerseits die Hohlräume des Schwammes nicht verlassen können, andererseits aber noch einen hinreichenden osmot. Druck ausüben. Die Quellung eines Gels hängt dann in einfacher Weise vom osmot. Druck des Plasmas u. der Kohäsion der Wandungen des Schwammes ab. Diese Annahme macht es also unnötig, eine besondere Quellung der Micellen des Gels vorzusetzen. Bei Kautschuk u. Nitrocellulose können die drei Bestandteile des Gels isoliert werden. Vf. weist darauf hin, daß seine Vorstellungen sich eng mit den Vorstellungen von MOELLER (Kolloid-Ztschr. 28. 281. 29. 45; C. 1921. III. 732. 791) berühren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 36–43.)

RICHTER.

Jacques Loeb, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die kataphoretische Ladung kolloider Teilchen und die Beständigkeit ihrer Suspensionen. II. Versuche mit Teilchen von Gelatine, Casein und geronnenem Eiereiweiß*. (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 109; C. 1923. I. 275.) Der Einfluß verschiedener Elektrolyten auf die kataphoret. Potentialdifferenz von Kolloidiumteilchen, die mit einer dünnen Gelatinehaut überzogen sind, von Caseinteilchen u. von Teilchen geronnenen Eiweißes in W. wurde bei verschiedener [H] durch Messung der Wanderungsgeschwindigkeit im elektr. Felde

festgestellt. Die drei Proteine wurden von demselben Elektrolyten ungefähr in der gleichen Weise beeinflusst. Die Salze mit ein- u. zweiwertigen Ionen, wie NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , verändern die Potentialdifferenz kaum. Anders wirken die Salze mit drei- u. vierwertigem Ion. Die dreiwertigen, z. B. LaCl_3 , verleihen den Teilchen, wenn sie isoelekt. waren, eine starke positive Ladung, oder erhöhen ihre positive Ladung bei pH 4,0, oder — bei pH 5,8 — kehren ihre negative Ladung um. Die entgegengesetzte Wrkg. haben in allen diesen Fällen die Salze mit einem vierwertigen Ion, wie $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Die Gelatineteilchen zeigen in NaOH u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ von $n/16000$ Konz. ein Maximum der negativen kataphoret. Ladung, in $n/512$ HCl ein Maximum der positiven Ladung. Wenn die Kataphorese nicht auf dem Vorhandensein einer elektr. Doppelschicht in der Umgebung der kolloiden Teilchen, sondern auf dem elektr. Zug, der auf die kolloiden Ionen ausgeübt wird, beruhen würde, so müßte die Ionisation von Na-Gelatinat bei $n/16000$, die von Gelatinechlorid bei $n/512$ ein Maximum haben, was den Beobachtungen widerspricht. — Die Tatsache, daß die kataphoret. Potentialdifferenz der natürlichen u. der denaturierten Eiweißkörper von Elektrolyten in derselben Weise beeinflusst wird, beweist, daß die Lsgg. natürlicher Eiweißkörper, wie kristallisierten Eieralbumins oder von Gelatine, keine zweiphasigen Systeme sind. (Journ. Gen. Physiol. 5. 395—413. ROCKEFELLER Inst. f. mediz. Forschung.) BISTER.

Paul Woog, *Über einige Erscheinungen, die infolge der Veränderung der Oberfläche des Glases eintreten und durch hochgespannte Ströme nachgewiesen werden können.* Vf. brachte eine nichtleitende Fl. in ein dünnwandiges, zylindr. Glasgefäß, welches auf einer kreisförmigen Metallplatte stand u. mit einem Ebonitdeckel bedeckt war. Durch diesen war im Mittelpunkt ein am unteren Ende mit einer Kugel endigender Messingstab hindurch geführt, der so befestigt war, daß die Kugel u. ein 7 mm langes Stück des Stabes in die Fl. eintauchte. Verbindet man den Stab einerseits, die Metallplatte andererseits mit den Polen der Sekundärspule eines von einem Wechselstrom mit 25 Perioden gespeisten Transformators, so erfolgt bei einer bestimmten Spannung eine Entladung, die von dem Messingstab ausgeht, auf die Wandung des Gefäßes auftritt u. durch ein eigentümlich knackendes Geräusch vernehmbar ist. Die zur Entladung erforderliche Spannung ist von der Gestalt des elektrostat. Feldes abhängig, u. vergleichbare Versuchsergebnisse erhält man nur bei Anwendung derselben Apparatur u. Herst. derselben Flüssigkeitshöhe. Bei höherer Temp. ist eine geringere Spannung erforderlich, ebenso dann, wenn die Fl. nicht ganz wasserfrei ist. Vf. führt die Erscheinung auf die Bedeckung der Glasoberfläche mit einer durch die Einw. der Luft entstehenden dünnen Schicht von Na_2CO_3 zurück, welches das Bestreben hat, in ein Hydrat überzugehen, weshalb die Erscheinung ausbleibt, wenn die dielekt. Fll. vollständig wasserfrei sind. Andererseits kann man in ihnen, z. B. in den KW-stoffen, durch die Entladung noch weniger als $\frac{1}{60000}$ Teil W. nachweisen. Ein sehr geringer Säuregehalt, welcher das Carbonat zerstört, verhindert die Erscheinung ebenfalls, die im übrigen von der Viscosität der Fll. völlig unabhängig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1797—99.) BÖTTGER.

C. Doelter, *Über die elektrische Leitfähigkeit fester und geschmolzener Silikate.* Bei Temp. von 1000° an sind fast alle Silikate leitend. Die Leitfähigkeit beginnt einige 100° unter dem F. Die etwa von 200° unter dem F. zu bemerkende Polarisation läßt mit Sicherheit auf elektrolyt. Leitfähigkeit schließen. Es wurden Krystalle von *Adular*, *Diopsid*, *Albit*, *Topas*, *Arfvedsonit* u. *Quarz* untersucht. Bei der Messung der Leitfähigkeit erhält man höhere Werte, wenn man statt reiner Krystallplatten solche von umgeschmolzenen Silikaten zwischen die Pt-Elektroden preßt, was Vf. auf das Vorhandensein mkr. Glaspartikelchen, welche die Leitfähigkeit er-

höhen, in umgeschmolzenen Silikaten zurückführt. Die Abhängigkeit des Widerstandes W von der absol. Temp. T wird durch die Gleichung $\log W = V/T + C$ wiedergegeben, wobei C eine Materialkonstante bedeutet. Die Leitfähigkeit von Silikatschmelzen zu messen bietet Schwierigkeiten. Verlässliche Zahlenwerte ergeben sich erst, wenn Sinterung eintritt, weil vorher die Übergangswiderstände zu groß sind. Das Verh. der geschmolzenen Silikate bei der Abkühlung ist je nachdem, ob sie glasig oder kristallin erstarren, verschieden, u. die Temp.-Widerstandskurven weichen voneinander ab. Albit erstarrt glasig, die Abkühlungskurve ist nahezu geradlinig, in der Nähe des $F.$ fast horizontal; der Widerstandsabfall ist bei niederen Temp. ziemlich gleichmäßig. Bei Labradorit oder Augit, die kristallin erstarren, verläuft die Kurve steil. — Vf. schließt, daß auch im festen Zustande in diesen Salzen Ionen vorhanden sind, die im Raumgitter festgelegt sind, u. deren Beweglichkeit durch Erhöhung der Temp. merkbar gemacht wird. Er teilt die Ansicht von R. LORENZ, daß in festen Körpern bei höherer Temp. das Kation wandert. Am Quarz wurde ferner festgestellt, daß die Leitfähigkeit in Richtung der opt. Achse von der in senkrechter Richtung dazu verschieden ist. Jedoch ist gerade beim Quarz die Theorie von E. WARBURG zu berücksichtigen, nach der parallel zur opt. Achse feine Kanäle laufen, die mit besser leitendem Na_2SiO_3 gefüllt sein sollen. Jedoch wird angenommen, daß die Leitfähigkeit sich mit der Richtung ändert, (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 729—32. Wien.)

JOSEPHY.

G. G. Urasow, *Zur Frage der unipolaren Leitfähigkeit von Metallsulfiden. Untersuchungen über elektrische Eigenschaften von Silbersulfid und Kupfersulfür.* Auf Grund eigener experimenteller Erfahrungen u. Literaturangaben weist Vf. auf die Wichtigkeit der Auswahl von geeignetem Untersuchungsmaterial für die Feststellung elektr. Eigenschaften von Metallsulfiden hin. Am geeignetsten sind synthet. hergestellte Sulfide, wobei nicht nur die chem. Reinheit des Präparats, sondern auch seine physik. Homogenität ausschlaggebend ist. Vf. hat durch Wechselstrom die Leitfähigkeit von Ag_2S u. Cu_2S untersucht u. festgestellt, daß sie sich mit der Temp. nach folgender Gleichung ändert $\lambda_t = \lambda_0 \cdot e^{at}$. Überschüsse der einzelnen Komponenten erhöhen die Leitfähigkeit beider Verbb., besonders der Überschuß von S bei Cu_2S . Polymorphe Umwandlungen beider Sulfide lassen sich durch die Leitfähigkeitskurve erkennen. Durch beständigen Strom werden beide Sulfide elektrolyt. gespalten: das Metall scheidet sich an der Kathode aus u. S an der Anode. Vgl. Tabellen im Original. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51. 311—52. 1919. Petrograd, Polytechnikum.)

OEHRN.

J. Errera, *Über die Dielektrizitätskonstante kolloider Lösungen.* IV. Mitteilung. (III. vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 157; C. 1923. I. 1610.) Die DE. des V_2O_5 -Sols nimmt zu mit wachsender Potentialdifferenz. Es ergeben sich ferner Stützen für die Theorie von DEBYE, daß ein kleiner Betrag der DE. gegeben sei durch die aus ihrer Ruhelage verschobenen Elektronen; ein viel größerer aber durch die Mol., die Dipole, die unter dem Einfluß des elektr. Feldes gerichtet werden. (Kolloid-Ztschr. 32. 373—76. Leipzig.)

LIESEGGANG.

S. J. Barnett, *Magnetisierung, Rotation und Atomstruktur.* Vf. bespricht im Anschluß an die Theorie von BRAUNBECK (Physikal. Ztschr. 23. 307; C. 1923. I. 7), welche als Verhältnis von Impulsmoment zu magnet. Moment $2 m/e$ ergab, seine eigenen früheren Verss. über die infolge von Rotation auftretende Magnetisierung von Fe, Co, Ni, Stahl u. den Heuslerschen Legierungen. Bei diesen hatte sich das obige Verhältnis stets zu m/e ergeben. Dasselbe Verhältnis ergibt sich auch aus der Richardsonschen Theorie (Physical Review 26. 24. [1908]). (Physikal. Ztschr. 24. 14. Washington, CARNEGIE-Inst.)

BECKER.

Edmund John Bowen, *Die Photochemie unbeständiger Substanzen.* Vf. studiert

die *photochem. Zers. der Lsgg. von ClO₂, Cl₂O u. NCl₃ in CCl₄*. Als Lichtquelle dient ein Kohlebogen (11 Amp., 45 Volt) mit vertikaler elektromagnet. regulierter negativer Elektrode. Das Licht wird mit Linsen auf eine Öffnung von 4 qcm Fläche konz., hinter der die photochem. Zelle steht. Die blauen und violetten Strahlen werden durch Filterfil. wie Lsgg. von (NH₄)₂Fe(SO₄)₂, CuSO₄ oder Kristallviolett erzeugt. Zur Messung der Strahlung dient ein Bolometer, zur Messung der absorbierten Energie eine MELLONISCHE Thermosäule mit 56 Sb-Bi-Paaren. Die absorbierten Wellen reichen von 4100 Å. bis 4700 Å.

ClO₂ aus KClO₃ + H₂C₂O₄ in Ggw. von wenig W. löst sich in CCl₄ mit hellgelber Farbe. Die Lsgg. zeigen ein charakterist. Absorptionsspektrum mit Banden im blauen u. violetten Gebiet. Die Maxima liegen bei 4675, 4520, 4370 u. 4220 Å. Im Dunkeln verläuft die Zers. der Lsgg. langsam, im Licht verläuft sie gemäß: 2ClO₂ → Cl₂ + 2O₂, wobei O₂ in übersättigtem Zustande leicht gelöst bleibt. Das Verhältnis der absorbierten Quanten zu den zers. Moll. ist ziemlich konstant (zwischen 1,09 u. 1,35). Die Ergebnisse stimmen mit dem *photochem. Äquivalentgesetz* überein. Vf. stellt Lsg. von Cl₂O in CCl₄ durch Einw. von Cl-Lsgg. in CCl₄ auf gelbes HgO dar. Es entstehen braune Cl₂O-Lsgg., deren Absorptionsspektrum eine breite undefinierte Bande im Blau u. Violett aufweist. Die Zers. verläuft gemäß: 2Cl₂O ⇌ Cl₂ + O₂. Das Verhältnis absorbierte Quanten: zers. Moll. ist annähernd konstant (zwischen 0,98 u. 1,24). Die Zers. stimmt mit dem photochem. Äquivalentgesetz überein. Die Lsg. von NCl₃ stellt Vf. durch Schütteln von Cl-Lsgg. in CCl₄ mit konz. (NH₄)₂SO₄-Lsgg. her. Bei der photochem. Zers. scheint auf ein absorbiertes Quantum mehr als ein zers. Mol. zu kommen. Vf. nimmt an, daß die Zers. nicht unimolekular verläuft, sondern jedes aktivierte Mol. ein unaktiviertes angreift. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1199—1206. Oxford.) LINDNER.

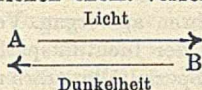
Hans Stobbe, Phototropieerscheinungen. Zusammenfassung der Ergebnisse der umfangreichen Unterss. des Vf. (Letzte Arbeit: STOBBE, DIETZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3567; C. 1923. I. 434.) über die zuerst von MARCKWALD beobachtete Erscheinung der Phototropie, die sich besonders ausgeprägt bei den *Fulgiden* (nebenstehend), *Hydrazonen*, *Oxazonen*, *Anilen*, u. einigen *Stilbenderiv.*

(R)₂C=C-CO > vorfindet. Gekennzeichnet ist die Erscheinung dadurch, daß eine (R)₂C=C-CO > Verb. durch die von ihr absorbierten Lichtstrahlen eine Farbvertiefung erleidet, die in der Dunkelheit oder durch Strahlen größerer Wellenlänge wieder rückgängig gemacht wird. Für jeden phototropen Stoff existiert ein Strahlengebiet, in dem er dunkler, d. h. „erregt“ wird, u. außerdem ein anderes Strahlengebiet, in dem der erregte Körper wieder aufgehellt wird. Die Grenzlinie zwischen beiden Zonen ist das Spektralgebiet, in dem weder Erregung noch Aufhellung erfolgt. Sämtliche bis Ende 1921 untersuchten Stoffe sind mit Literaturangabe in Tabellen aufgeführt. Anzahl der Verb.:

	Unter-sucht	Photo-trop.		Unter-sucht	Photo-trop.
Fulgide	52	28	Ossazone	34	23
Fulgensäuren u. -derivv. . . .	55	23	Stilbenderivv. . .	21	6
Hydrazone . . .	173	57	Anile	242	19

Besonders ausgeprägte Phototropie zeigten außerdem *Dinitroäthankalium*, *Hexanitrodiphenylamin*, *Tetraphenyläthydrotriazin* u. *αα-Diphenyl-αδ-dekadien-βγ-dicarbonensäureanhydrid*. Im ganzen waren von 593 organischen Verb. 166 phototrop. Innerhalb der einzelnen Körperklassen wurden Zusammenhänge zwischen Phototropie u. Konst. gefunden; allgemeine Beziehungen konnten noch nicht abgeleitet

werden. Auch einige rein anorganische Stoffe (Sulfide von Zn, Ca, Sr, Lithiumimid u. Strontiumplatinocyanur) zeigten Phototropie. Vf. nimmt an, daß jeder phototrope Stoff in zwei einheitlichen chem. verschiedenen Formen existiert



Für diese Theorie spricht die Kleinheit der Temp.-Koeffizienten der Lichttr., ferner die Tatsache, daß immer gerade viele Vertreter bestimmter Körperklassen phototrop sind u. daß sich einige gesetzmäßige Beziehungen zwischen Phototropie u. Konst. ergeben haben. Ferner spricht dafür die Erhaltung des phototropen Charakters in isomorphen u. amorphen Mischungen sowie in den Ausfärbungen der Fulgide u. Anile. Weiterhin das abweichende Verh. der Vertreter verschiedener Körperklassen im Vakuum, Luft, O₂, H₂ u. CO₂ u. schließlich der Nachweis, daß die phototrope Erregung der Stilbenderivv. eine Oxydation, die Dunkelauhhellung eine Red. ist. *Tetrachlorketonaphthalin* nimmt wegen seines Verh. im Vakuum, in verschiedenen Gasen u. in seinen amorphen Mischungen mit Harzen vorläufig eine Sonderstellung ein; seine Phototropie kann durch die Theorien von MARCKWALD u. WEIGERT erklärt werden, d. h. ohne Annahme stofflicher Veränderung. Phototropie tritt nur in fester Form auf, ist aber (mit Ausnahme des Tetrachlorketonaphthalins) nicht an den krystallin. Zustand gebunden. In fl. Lsg. sind beide Formen identisch. Feste Lsgg. stehen in ihrem Verh. zwischen festem Stoff u. fl. Lsg. Das ganze System ist homogen. Oberflächenveränderungen außer dem Farbwechsel sind nicht zu bemerken. Ein erregter Krystall stellt einen Mischkrystall dar, ohne Grenzflächen zwischen den beiden Formen. Die beiden Stoffe bilden entweder eine feste Lsg. oder lockere chem. Verbb. nach Art der racem. Verbb. Bei der Erregung eines Krystalls dringt der neu entstandene Stoff B von der Oberfläche aus in das feste Lösungsm. ein. Diese Diffusion wird mit der Entfernung von der Oberfläche immer langsamer. Ein Krystall kann also nur in seinem oberstem System erregt werden. Die Erregung des phototropen Stoffes wird durch das feste Lösungsmittel beeinträchtigt, die Aufhellung wird befördert. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 161 bis 250. 1922.)

POSNER.

M. Polanyi und K. Weissenberg, *Das Röntgenfaserdiagramm*. Vf. geben mit Hilfe der sphär. Trigonometrie eine formale Ableitung der Interferenzmuster, welche bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme an einem nach einer Richtung geordneten Krystallhaufen entstehen. Registriert man die Interferenzmaxima auf einer photograph. Platte u. steht die bevorzugte Richtung (Faserachse im orientierten Krystallhaufen) senkrecht zum Strahlengang, so liegen alle Interferenzpunkte, deren Netzebenen einen Millerschen Index gemeinsam haben, auf derselben Hyperbel. Nimmt der Index um eine Einheit zu, so reflektieren diese Netzebenen auf eine zweite, fast parallele Hyperbel. (Es muß unter Umständen ein neues Koordinatensystem eingeführt werden, dessen eine Richtung mit der Faserrichtung zusammenfällt.) Wird die Platte durch einen Film ersetzt, so treten an Stelle der Hyperbeln eine Anzahl paralleler Gerader auf. Vf. geben ein Schema zur Auswertung solcher Röntgenogramme. Da alle Maxima von Netzebenen der gleichen Zone auf einer definierten Kurve liegen, vereinfacht sich die rechnerische Behandlung gegenüber dem Röntgenogramm an vollkommen unorientierten Krystallhaufen. Eine Anwendung der abgeleiteten Formeln auf das Interferenzbild eines hartgezogenen W-Drahtes bestätigte die früher auf anderem Weg erhaltenen Ergebnisse. (ETTISCH, POLANYI u. WEISSENBERG, Ztschr. f. Physik 7. 181; C. 1923. I. 642). Es ist hier die [110] Richtung parallel der Faserachse. Die (110) Ebene steht senkrecht dazu. (Ztschr. f. Physik 9. 123—30. 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

BECKER.

M. Polanyi und **K. Weißenberg**, *Das Röntgenfaserdiagramm*. (Vgl. vorst. Referat. Nach einem Vorschlag von BECKER u. JANCKE (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 242; C. 1923. I. 498) wird das bereits von SCHIEBOLD (vgl. nachsteh. Ref.) zur Strukturbest. benützte Drehverfahren auf organ. Verbb. angewendet. Es wird eine Ableitung der Formeln zur Best. der Identitätsperiode in Richtung der Faser- oder Drehachse gegeben und einige Spezialfälle erörtert, wenn bei den verschiedenen Gittersymmetrien eine Hauptsymmetrieachse mit der Drehachse zusammenfällt. Aufnahmen an *Phthalsäureanhydrid* in zwei zueinander senkrechten Richtungen bestätigten die von BECKER u. JANCKE (l. c.) auf anderem Weg erhaltenen Resultate. Der Elementarkörper besitzt die Abmessungen $a = 7,8 \text{ \AA}$, $b = 13,9 \text{ \AA}$, $c = 5,86 \text{ \AA}$ (7,74, 13,66, 5,86 bei BECKER und JANCKE.) (Ztschr. f. Physik 10. 44 bis 53. 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.) BECKER.

E. Schiebold, *Bemerkung zu der Arbeit: Das Röntgenfaserdiagramm von M. Polanyi*. Vf. wahrt POLANYI (Ztschr. f. Physik 7, 149. Naturwissenschaften 9. 288. 337. C. 1921. III. 284.) gegenüber die Priorität älterer Autoren. Das Verf., durch Parallelorientierung eines Krystallhaufens oder durch Drehung eines Krystallsplitters während der Bestrahlung mit monochromat. Röntgenbild ein „Faserdiagramm“ zu erzielen, ist im wesentlichen das gleiche, wie es SEEMANN (Physikal. Ztschr. 20. 169; C. 1919. III. 363) zur Erzeugung der „vollständigen Spektraldiagramme“ verwendete. Für Strukturbestimmungen wurde es seit 1919 von RINNE u. SCHIEBOLD (Abh. d. sächs. Akad. d. Wiss.; math. phys. Klasse 38. Nr. 3, 1921) benützt. Ähnliche Anordnungen sind im Prinzip auch schon früher von DE BROGLIE (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 924. 158. 177. C. 1914. I. 104. 942) u. WAGNER (Ann. der Physik 46. 874 [1915]) verwendet worden. (Ztschr. f. Physik 9. 180–83. 1922. Leipzig, Univers.) BECKER.

Adolf Smekal, *Über die Absorptionskonstanten der L-Serie*. Die L-Absorptionskonstantenmessungen von HERTZ (Physikal. Ztschr. 3. 19; C. 1921. I. 479) bestätigen die frühere Behauptung (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa 129. 635), daß es nur 3 L-Kanten gibt u. das A-Dublett nicht reell sein dürfte. Die vielfach hervorgehobenen Überschneidungen von L-Linien im $\left(\sqrt{\frac{\nu}{R}}, z\right)$ -Diagramm (ν Röntgenlinienfrequenz, R Rydbergfrequenz, z Ordnungszahl) werden durch den Verlauf der L-Absorptionskanten selbst erklärt. (Ztschr. f. Physik 3. 243; Physikal. Ber. 3. 1186. Ref. SMEKAL.) PFLÜCKE.

L. Hamburger, *Über Lumineszenzzentren und Veränderungen des Gasdrucks in Spektralröhren durch elektrische Entladungen. II*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 1168; C. 1921. I. 431.) Es wird gezeigt, daß die experimentellen Ergebnisse RÜTTENAUERS (Ztschr. f. Physik 10. 269; C. 1923. I. 996) über den Druckeffekt quantitativ die in I entwickelten theoret. Formeln bestätigen. Die Ansicht SKAUPYS (Ztschr. f. Physik 2. 215; C. 1921. III. 1391), daß der Druckeffekt durch den elast. Elektronenstoß bedingt würde, wird als unhaltbar nachgewiesen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 482–93. 1922. Dordrecht.) K. WOLF.

J. Lifschitz und **Otto E. Kalberer**, *Über Chemiluminescenz und thermochemisches Verhalten von Organomagnesiumverbindungen*. (Kurzes Ref. vgl. Helv. chim. Acta 1. 472; C. 1919. III. 4.) Nachzutragen ist folgendes. Aus den thermochem. Messungen, die im Detail mitgeteilt werden, ergibt sich, daß auch in der aromat. Reihe 2 Mole Ae. unter starker Wärmeentw. gebunden werden. Die Bildungswärme der aromat. Ätherate ist nur wenig verschieden von der der aliph. Ätherate. In der aromat. Reihe ist jedoch die durch das 1. Mol entbundene Wärme viel größer, als bei den aliph. Verbb. Die Oxydationswärmen der aromat. Verbb. u. die Zersetzungs-

wärmen der nicht oxydierten arom. Verbb. durch W. sind stets höher als die der aliph. Die relativ geringe Differenz kann jedoch nicht Ursache der Lumineszenzfähigkeit sein. Die Wärmetönung der Wedekindschen Lumineszenzrk., die beim Zusatz von Chlorpikrin zu arom. Organomagnesiumverbb. in Ae. auftritt, ist kleiner als die Oxydationswärme u. kleiner als die Wärmetönung der Zers. mit W., bei der keine Lumineszenz eintritt. Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit u. Reaktionswärme ist daher nach Ansicht der Vf. eine zwar notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten von Lumineszenz. Die Diskussion der Versuchsergebnisse zeigt, daß der Absolutwert der Wärmetönungen der Rkk. der Mg-Verbb. keinen bestimmenden Einfluß auf das Auftreten von Chemilumineszenz ausübt, und daß Differenzen der Wärmetönungen keine Erklärung für die verschiedenen Lumineszenzfähigkeit der Grignardschen Verbb. gewähren. Wesentlich erscheint nur die Fähigkeit, Molekülverbb. zu bilden. Vielleicht ist die Anwesenheit koordinativ oder überhaupt ungesätt. Moleküle im reagierenden System die Vorbedingung der Chemilumineszenz. Bei der Rk. werden diese Moleküle um so stärker erregt, je höher die Konz. u. die verfügbare Energie ist. Die Chemilumineszenz würde hiernach ihren Namen nur insoweit zu Recht führen, als es chem. Vorgänge sind, die die Energie zu ihrer Erregung liefern. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 393—415. 1922. Groningen, Ryks Univ., u. Wädenswil.) RICHTER.

Rudolf Wegscheider, *Über Chemilumineszenz*. Vf. nimmt zwei verschiedene Arten von *Chemilumineszenz* an. Bei Chemilumineszenz 1. Art wird ein Teil der bei der Rk. frei werdenden Energie unmittelbar ausgestrahlt. Die Strahlung geht weder von den Anfangs- noch von den Endprod. aus, sondern von einem Zwischenglied und braucht daher gar keinem bestimmten isolierbaren Körper zu entsprechen. Bei der Chemilumineszenz 2. Art wird ein Teil der bei der Rk. frei werdenden Energie auf Moll. übertragen, die nicht an der Rk. beteiligt sind, so daß von ihnen Licht emittiert wird. Die Strahlung entspricht also einem ganz bestimmten chem. Individuum. Nach HABER u. ZISCH (Ztschr. f. allg. Physiologie 9. 302; C. 1923. I. 720) wird diese Strahlung nicht direkt durch die Rk. bewirkt, sondern sie wird ebenso wie die Temp.-Strahlung durch Zusammenstöße der Moll. hervorgerufen. Vf. erblickt einen Unterschied zwischen Chemilumineszenz 2. Art u. Temp.-Strahlung darin, daß bei jener sich die Systeme nicht in vollkommener Unordnung befinden u. daher das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz u. der Gleichverteilungssatz der Energie auf verschiedene Freiheitsgrade nicht erfüllt sind. Den Betrachtungen liegt die Annahme zugrunde, daß die Erregung des Leuchtens durch kinet. u. durch innere Energie gleich wahrscheinlich ist. Der Vers. von HABER u. ZIRSCH an mit N₂ verd. NO-Dampf in Cl wird nach diesen Auffassungen gedeutet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 585—87. Wien.) JOSEPHY.

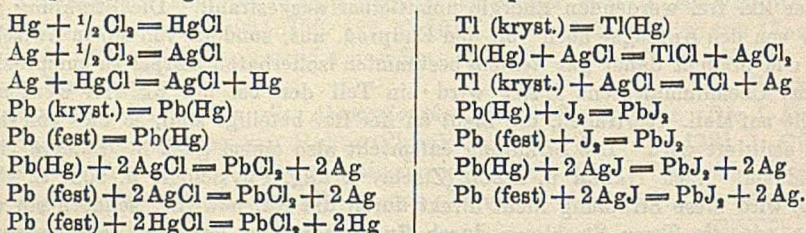
H. Nagaoka und Y. Sugiura, *Vakuumbogen zur Erzeugung von Spektren, die sich vom sichtbaren Licht bis zu weichen X-Strahlen erstrecken*. (Vgl. Astrophys. Journ. 53. 323 [1921].) Als Entladungsröhre dient eine 3-litrische, mit Gaedepumpe evakuierte Literflasche. Kathode ist mit BaO und SrO bedeckte Kohle, Anode das zu untersuchende Metall, beide in Quarzrohren eingebettet. Die mit Gummistopfen eingesetzten Elektroden können mit W. gekühlt werden. Man erzeugt zunächst durch eine Induktionsspule Glimmentladung u. schaltet dann auf einen 500 Volt-Gleichstromgenerator um (2—5,5 Ampere, 80—150 Volt). Zur Erzeugung von X-Strahlen werden 1500 Volt, entsprechend ca. 10 Å, angelegt. Die aufgenommenen Spektren (Fe) zeichnen sich durch große Schärfe der Linien aus. (Astrophys. Journ. 57. 86—91. Tokyo, Inst. of Physical and Chemical Research.) RICHTER.

H. Rupe, *Das Drehungsvermögen der organischen Verbindungen*. Zusammenfassender Vortrag. (Journ. de Chim. physique 20. 87—104. Basel, Univ.) RICHTER.

Schmolke, *Das Wärmetheorem von Nernst in rechnerischer und zeichnerischer Darstellung*. Vf. faßt besonders anschauliche Entwicklungen des 3. Wärmesatzes an Hand von Formelentwicklungen zusammen u. legt dar, welche Bedeutung das Nernstsche Theorem auch für die Praxis (Feststellung des chem. Gleichgewichts) haben wird, wenn die Kenntnis wichtiger therm. Werte weiter gefördert sein wird. Besonders weist Vf. auch auf das geometr. Verf. zur Darst. der von NERNST entwickelten Gedanken nach V. FISCHER u. auf die Behandlung des Problems durch F. POLLITZER hin. (DINGLE'S Polytechn. Journ. 338. 91—95. Berlin.) RASZFELD.

M. Lewalt-Jeserski, *Bemerkung zur Thermochemie der Lösungen*. Einige algebraische Beziehungen zwischen den Verdünnungswärmen bei verschiedenen Verdd. u. den Lösungswärmen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 108—13. 1920.) BI.

Roscoe H. Gerke, *Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft galvanischer Zellen und die Entropie von Reaktionen*. Mittels der Gleichung $dE/dT = \Delta S/nf$ und der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung $\Delta H/nf = -E + T(dE/dT)$ können die Änderungen der Entropie und des Wärmeinhalts berechnet werden. Diese Daten können mit größerer Genauigkeit durch eine Unters. der EK. galvan. Zellen u. ihrer Änderung mit der Temp. ermittelt werden. Die Technik derartiger Messungen wird eingehend beschrieben. Für die folgenden Rkk. wurden die Werte der Änderung der freien Energie (ΔF_{298}), der Entropieänderung (ΔS_{298}) u. der Änderung des Wärmeinhalts (ΔH_{298}) aus den Ergebnissen der Messung der EK. der entsprechenden galvan. Zellen und ihrer Temp.-Koeffizienten berechnet:



In den folgenden Tabellen sind die Entropieänderungen von Rkk., berechnet aus Wärmekapazitätsmessungen von LEWIS u. GIBSON (I), verglichen mit den den Ergebnissen des Vf. erhaltenen Daten (II):

	ΔS (I)	ΔS (II)	Unterschied
1. $Ag + HgCl = AgCl + Hg$	7,7	7,8	+ 0,1
2. $\frac{1}{2} Pb + AgCl = \frac{1}{2} PbCl_2 + Ag$	- 4,3	- 4,3	0,0
3. $Tl + AgCl = TlCl + Ag$	0,9	- 1,1	- 2,0
4. $\frac{1}{2} Pb + AgJ = \frac{1}{2} PbJ_2 + Ag$	- 3,7	- 4,0	- 0,3

Die schlechte Übereinstimmung bei Rk. 3 beruht hauptsächlich auf einem zu hohen Wert für die Entropie des $TlCl$. Die durchschnittliche Abweichung zwischen den nach LEWIS u. GIBSON aus spezif. Wärmen berechneten und den aus älteren thermochem. Daten erhaltenen Entropieänderungswerten betrug 2 Entropieeinheiten und ist jetzt auf $\frac{1}{10}$ dieses Wertes reduziert worden, so daß damit das dritte thermodynam. Gesetz einer strengen Nachprüfung standgehalten hat. Die Werte für die Wärmekapazität von Chlor u. Jod sind für diese Nachprüfung nicht genau genug. Unter der Annahme der Gültigkeit des dritten Gesetzes der Thermodynamik lassen sich für die Entropie dieser Elemente folgende genaue Werte berechnen: $\frac{1}{2} Cl_2$, $S_{298} = 27,1$; $\frac{1}{2} J_2$, $S_{298} = 13,5$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1684—1704. 1922. Berkeley [Calif.]

BUGGE.

W. A. Bone, *Verbrennung von Gasen unter hohem Druck*. III. (II. Gas Journ. 156. 619; C. 1923. I. 1146.) Reines CO mit der theor. Luftmenge in einer Bombe

verbrennt unter hohem Druck mit geringerer Geschwindigkeit als die entsprechenden H_2 -Luftgemische. N_2 -Zusatz verlangsamt die Drucksteigerung, so daß N_2 wie eine „Feder“ wirkend erst Explosionsenergie aufspeichernd sie später langsam abgibt. N_2 durch CO , O_2 oder Ar erhitzt ergibt die gleichen Explosionen wie bei H_2 -Luft. Vf. schließt aus den Verss. auf die Gleichartigkeit oder Ähnlichkeit der CO - u. N_2 -Moll., da Austausch an Schwingungsenergie eintritt. Vf. hat beim CO -Luftgemisch unter Druck entzündet Ggw. von HNO_3 beobachtet, bei N_2 -Luft dagegen nicht. (Gas Journ. 162. 408. Royal Inst.) RASZFELD.

Wladimir Finkelstein, *Kryoskopische Untersuchungen einiger Lösungen in Brom*. Vf. berechnet die *kryoskop. Konstante des Br* nach der Formel VAN'T HOFFS u. findet $K = 86,35$, während BECKMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 51. 96; C. 1906. II. 1636) $K = 96,93$ berechnet. Auch der von BECKMANN experimentell gefundene Wert $K = 97,1$ ist zu hoch. Vf. ermittelt durch Gefrierpunktsbest. von CCl_4 u. $AsBr_3$ in Br einen neuen Mittelwert für $K = 83,07$. Die *Mol.-Geww. für S_2Br_2* werden aus den BECKMANNschen Δ -Werten neu berechnet u. bessere Übereinstimmung mit dem theoret. Mol.-Gew. gefunden. Bestst. von $AlBr_3$ zeigen, daß in Br die polymerisierte nicht leitende Verb. Al_2Br_6 vorliegt. *Tribromessigsäure* polymerisiert sich ebenfalls in Br zu doppelten Moll. Die in Br leitenden Stoffe PBr_3 , $SbBr_3$ u. *Acetamid* bilden infolge Polymerisation u. Solvation kompliziertere Komplexe. PBr_3 zeigt Solvation, die sich jedoch im Ansteigen des Mol.-Gew. nicht auswirkt, da sich die Menge des Lösungsm. verringert. Der scheinbare Faktor der Assoziation $\frac{1}{i} = \frac{M \text{ theor.}}{M \text{ beob.}}$ gibt ein deutliches, wenn auch entstelltes Bild der

Polymerisation. Die Mol.-Geww. des $SbBr_3$ liegen dem theoret. sehr nahe, so daß offenbar die Polymerisation durch die Dissoziation kompensiert wird. Im Falle des Acetamids erreicht die Polymerisation bei 1,88% ein Maximum ($1/i = 15,66$). Bei weiterer Zunahme der Konz. sinkt $1/i$. Vf. erklärt dies durch steigendem Einfluß von Dissoziation u. Solvation, während die Assoziation zurückgedrängt wird. Zum Schluß diskutiert Vf. die Möglichkeit, daß die Ionisation der betrachteten Lsgg. eng mit der B. komplizierter Komplexmoll. zusammenhängt. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 10–26. Kiew, Polytech. Inst.) LINDNER.

Chr. K. Ingold und **E. H. Usherwood**, *Spezifische Wärme von Gasen, besonders von Wasserstoff*. BJERRUMS Formel für 2atomige Gase (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 101; C. 1912. I. 876) $c_v = \frac{5}{2} R + R f(\nu)$, [$f(\nu)$ eine Funktion der Schwingungszahl] wurde aufgestellt auf Grund von Beobachtungen bei hoher Temp. u. berücksichtigt weder niedere Temp. noch die Quantentheorie u. läßt ν unbestimmt. Vf. stellen die Formel $c_v = \frac{5}{2} R + 1,13 R f(\nu)$ auf, wo

$$f(\nu) = e^{\frac{\beta \nu}{T}} \cdot \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2 \cdot \left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2$$

ist, u. finden, daß diese Formel in allen Gebieten durch die bisherigen Best. von C. bestätigt wird. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2286–91. 1922. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) RASZFELD.

Carl Drucker, *Versuche über die Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur durch Zusätze*. Nach Verss. von **Mario B. Wegner**. Von den beiden Systemen *Anilin-Hexan* u. CS_2-CH_3OH wurden nach der Methode von ROTHMUND (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 26. 433 [1898]) die krit. Mischungstemp. bestimmt. Als Zusätze zum 1. System dienten $W.$, Urethan, Benzil, Benzamid u. Sulfocarbanilid. Zu CS_2-CH_3OH wurden $W.$, KCl , $HgCl_2$, KBr , NaJ , $BaCl_2$, Diphenylamin, Harnstoff u. Bernsteinsäure zugegeben. Der Quotient $E = \Delta/m$ ($\Delta =$ Temp.-Erhöhung; $m =$ Anzahl Millimol des Zusatzes in 1000 g Lösungsm.) ist für verschiedene Zusätze im gleichen Lösungsm. nicht konstant. Dieser Umstand wird durch folgende Betrachtungen

tungen erklärt. Wahrscheinlich haben die beiden am krit. Mischungspunkt ident. Phasen auch in einiger Entfernung von diesem Punkt noch eine relativ kleine Energiedifferenz, d. h. Umwandlungswärme. Daraus folgt, daß durch Zugabe eines Stoffes zu einem krit. Gemisch ein großer Temperatureffekt erzielt wird, wenn der zugegebene Körper in einer Komponente des Systems wesentlich leichter l. ist als in der andern. Dabei tritt eine Verschiebung der Assoziationsverhältnisse ein, u. die individuelle Natur des Zusatzes ist von Bedeutung. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 552—55. Leipzig.)

JOSEPHY.

J. J. van Laar, *Einiges über Mischwärmern normaler und assoziierender Flüssigkeiten*. Im Anschluß an eine Arbeit von KATZ (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 333; C. 1923. I. 877) stellt Vf. die exakte Theorie zunächst für Mischungen n. Komponenten auf. Es zeigt sich auch hierbei, daß die ganz genaue Ableitung durchaus nicht schwieriger oder länger als die angenäherte und das Resultat fast gerade so einfach ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Wisk. en Natk. Afd. 31. 363—72. 1922. Tavel sur Clarens [Schweiz].) K. WOLF.

W. Mason und R. V. Wheeler, *Die Entzündung von Gasen*. Teil II: *Entzündung an geheizter Oberfläche. Methan-Luft-Mischungen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 239; C. 1921. III. 449) Vff. zeigen an Kurvenbildern, daß die relative Entzündungstemp. zunächst fällt, u. bei 5—6% CH_4 in Luft am niedrigsten ist, dann wieder ansteigt; je nach Größe des Gefäßes liegen die Kurven verschieden hoch, um so niedriger je größer das Gefäß (bei 15 ccm Inh. niedrigste Temp. bei 6% CH_4 : ca. 730°, bei 81 ccm Inh. 695°, bei 225 ccm Inh. 675°). Mit der Entzündungstemp. wird noch nicht unmittelbare Entzündung erreicht, sondern es ist eine gewisse Vorflammezeit nötig; diese steigt, wie Kurvenbilder zeigen, einerseits mit dem % CH_4 -Gehalt an u. zwar um so stärker, je niedriger die Entzündungstemp. liegt, z. B. bei 700° ist die Verzögerung 8 sec bei 4% CH_4 , 14 sec. bei 8% CH_4 ; 750°: 2 sec bei 2%, 4,5 sec bei 14%, bei 900° ist fast gar keine Verzögerung (Bruchteile einer Sek.) zu beobachten. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2079—91. Estemeals, Cumberland.)

RASZFELD.

E. C. C. Baly, *Photochemische Katalyse*. Vf. stellt eine Theorie der chem. Rk. auf ausgehend von spektrochem. Gesichtspunkten und sucht die von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2190; C. 1921. III. 6) an Hand der Zers. von PH_3 gemachten Einwände gegen die sogenannte Strahlungstheorie der chem. Rk. zu entkräften. Eigene Verss. über die photochem. Vereinigung zwischen H_2 u. Cl_2 erwiesen die Richtigkeit der Annahme des Vfs., daß das Einsteinsche Gesetz der photochem. Rk. hier nicht gilt, weil die von den sich vereinigenden Moll. ausgestrahlte Energie wieder absorbiert wird von Cl_2 -Molekülen, die ganz oder teilweise aktiviert werden, wobei unter teilweiser Aktivierung die Molekularzustände verstanden sind, die zwischen der reaktiven u. der normalen nicht reaktiven Phase liegen. Wird bei der Rk. von H_2 mit Cl_2 die aktivierende Lichtquelle abgeschnitten, nachdem das Maximum der Rk. erreicht war, so hört die Rk. plötzlich auf, aber das Chlor erreicht erst nach mindestens 30 Min., wieder seinen ursprünglichen Zustand. Letzteres geht daraus hervor, daß vor Eintreten des Ruhezustandes wiederauffallendes Licht einen größeren anfänglichen Betrag der Rk. veranlaßt als den Normalbetrag. Dies läßt die Möglichkeit von 2 Arten desselben Gases zu, die in therm. Gleichgewicht miteinander stehen, aber verschiedenen Energieinhalt besitzen, welches Phänomen an Verss. mit NH_3 bestätigt wurde. — Das Prinzip der Wiederabsorption der ausgestrahlten Energie hat sich bei den Synthesen von CH_3O aus CO_2 u. H_2O als sehr anwendungsfähig erwiesen, wobei Vff. als „Photokatalysator“ (vgl. BALY u. BARKER, Journ. Chem. Soc. London 119. 653; C. 1921. III. 584) zur Ausführung der Synthese im Sonnenlicht Malachitgrün verwandten, während bei derselben Rk. in der Pflanze Chlorophyll (vgl. BALY, HEILBRON u.

BARKER, Journ. Chem. Soc. London 119. 1025; C. 1921. III. 1116) katalysierend wirkt. Weiterhin erörtert Vf. die Wichtigkeit seiner mit verschiedenen Mitarbeitern in Anlehnung an den Aufbau von Lebensprodd. im Pflanzenreich ausgeführten photochem. Synthesen, die zur B. von Kohlenhydraten, über Formhydroxamsäure + CH_2O zu α -Aminosäuren bezw. Heteroringen wie Pyridin u. Imidazol u. schließlich zu Alkaloiden führten (vgl. BALY, HEILBRON u. STERN, Journ. Chem. Soc. London 123. 185; C. 1923. I. 1126). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 516—29. 1922. Liverpool.)

BEHRLE.

J. Clarens, *Die Katalysatoren und das chemische Gleichgewicht. Antwort auf eine Mitteilung von Herrn J. F. Durand.* Polemik gegen DURAND (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 759; C. 1923. I. 633), der den Vf. völlig mißverstanden hat. Nach Vf. verändert ein Katalysator die Zusammensetzung eines im Gleichgewicht befindlichen Systems. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 u. k_2 nehmen in Ggw. eines Katalysators die Werte $n k_1$ u. $n' k_2$ an. Nach der klass. Auffassung ist $n = n'$. Nach DURAND wird erst im Gleichgewicht $n = n'$. Dann sind aber $n k_1$ u. $n' k_2$ keine Konstanten mehr, was dem Massenwirkungsgesetz widerspricht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 43—48.)

RICHTER.

W. G. Palmer, *Die katalytische Aktivität des Kupfers.* III. (II. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. 412; C. 1921. III. 1388.) Nach SABATIER u. MAILHE (Ann. de Chimie 21. 298) wird A von Metalloxyden zwischen 200—400 katalyt. zers. Vf. studiert an der Zers. von A. zu H_2 bei 260° die katalyt. Aktivität von Cu unter wechselndem Zusatz der verschiedenen Oxyde. Um mit kleinen Oberflächen auszukommen, wurde ein kleiner Gasmesser benutzt. Den Katalysator stellte Vf. aus CuSO_4 -Lsg. und der Sulfatlösung des betr. Metalles durch Na_2CO_3 -Fällung, Filtrieren, Waschen und Trocknen des Nd. dar. Das Prod. rieb er mit einem Lappen auf einen porösen Stab auf, der vorher mit Ölsäure getränkt wurde. Durch Erhitzen im Bunsenbrenner u. Wiederholung des Verf. wurde der Katalysator fixiert. Die durchschnittliche Cu-Menge auf jedem so präparierten Stab betrug 0,002 g. Der Stab wurde zentral im Reaktionsrohr angebracht. In einer N_2 -Atmosphäre wurde die Temp. auf 205° gebracht, dann einige Min. CO durch das Rohr geleitet (Red. des gebildeten CuO zu Cu), die Temp. bis 260° gesteigert u. die Aktivitätsbest. bei dieser Temp. ausgeführt. Die Aktivitäten wurden durch willkürliche Einheiten ausgedrückt (1 Einheit = 100 : Reaktionszeit). Es werden Cu u. Gemische mit Na_2CO_3 , MgO, Fe_2O_3 , ZnO, MnO auf ihre aktivierenden Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse werden tabellar. u. graph. zusammengestellt (vgl. Original). Die Aktivitäten werden gegenüber der des reinen Cu gesteigert durch Zusätze von MgO (starker Beschleuniger), und MnO (schwacher Beschleuniger), vermindert durch ZnO, Fe_2O_3 u. Na_2CO_3 , sowie durch MgO u. MnO bei kleinen Konz. von ca. 1%. Gemische aus Cu — Ag u. Cu — Bi (hergestellt durch Red. der Oxyde bei 205° mittels CO) sind inakt. Vf. führt das auf B. fester Lsgg. zurück.

Vf. hält es in Zusammenhang mit den früheren Verss. für nötig, daß ein „Beschleuniger“ katalyt. Rkk. 1. durchlässig für die Strahlung des Hauptkatalysators ist, 2. ein höheres Adsorptionsvermögen als dieser hat. Hierbei nimmt er an, daß ein Cu-Kern von einer dünnen Haut des beigemischten Oxydes umgeben wird, das Cu also von den Oxyden peptisiert wird. Bedingung 2 wird von allen Oxyden, Bedingung 1 nur von MgO u. MnO erfüllt. Bei kleinen Konz. der Oxyde ($\leq 1\%$) bleibt das Oxyd echt oder kolloidal im Cu gelöst. Es wird ähnlich wie bei den Cu—Ag u. Cu—Bi-Lsgg. die Oberflächenenergie des Cu u. dementsprechend das Adsorptionsvermögen vermindert. (Proc. Royal Soc. London [A] 101. 175—86. 1922. Cambridge.)

LINDNER.

E. B. Maxted, *Neues über den Mechanismus der Katalysatorvergiftung.* Der

technische Erfolg katalyt. Verff. hängt von der Erkennung u. Beseitigung der *Katalysatorgifte* ab, die die Katalysatoroberfläche bedeckend, den Kontakt zwischen den Agenzien und dem Katalysator verhindern. CO bildet bei der katalyt. Hydrierung solch einen typ. Gas-Film, der sich durch Umbildung zu CH_4 mittelst CO-freiem H zuweilen zerstören läßt oder auch durch H_2O_2 zu CO_2 oxydiert werden kann, wodurch der Katalysator reaktiviert wird. Eine zweite Wirkungsweise der Katalysatorgifte kann in der Bindung der freien Katalysatorvalenzen erblickt werden, die sich somit nicht mit den reagierenden Körpern vereinigen können. Die Okklusion von H in Pd wird durch Gifte, wie CO, Hg, H_2S , verhindert. Die Gifte selbst werden okkludiert. Zuweilen kann ein im katalyt. Prozesse durch raschere Teilrk. gebildetes Gift rückgebildet und dadurch der Katalysator selbst reaktiviert werden, wie z. B. bei der B. von S bei der katalyt. Oxydation von SO_2 zu SO_3 . Die Abnahme der Aktivität eines Katalysators ist eine lineare Funktion des Gehaltes an Gift, wie durch Hg- u. S- Vergiftung von Pt bei *Ölsäure-Hydrierung* festgestellt wurde. Der allgemeine Reaktionsverlauf wird durch unvollständige Inaktivierung der Katalysatoren nicht geändert, er ist z. B. bei der Hydrierung von Ölsäure durch As- oder Hg- vergiftetes Pt ebenfalls der einer linearen Rk. bezw. bei katalyt. Zers. von H_2O_2 der einer monomolekularen Rk. ARMSTRONG u. HIL. DITCH haben (Proc. Royal Soc. London Serie A 96. 137. 322. C. 1920. I. 735. II. 649) den monomolekularen Verlauf der Fett-Hydrierung für reine Substanzen nachgewiesen. Die abweichenden Kurven der *Hydrierung technischer Glyceride oder Fettsäuren* können (s. o.) nicht durch die Ggw. von Giften allein erklärt werden, möglicherweise zers. der Katalysator Eiweiß-S-Verbb. oder es bildet sich auf der Katalysatoroberfläche ein Metallseifenfilm. Für letztere Annahme spricht, daß die Abweichung von der linearen Hydrierungskurve reiner Ölsäure bei Ni als Katalysator mit steigender Hydrierungs-Temp. zunimmt. As_2O_3 wirkt antikatalytisch bei Pt-Hydrierung, indifferent bei H_2O_2 -Pt-Zers., Bi antikatalyt. bei Hydrierung, aktivierend hingegen bei NH_3 -Katalyse zu HNO_3 über Fe u. s. f. Die katalyt. Wirkungsweise ist also je nach Rk. spezifisch (Chem. Age 7. 816—818. 1922.)

KANTOROWICZ.

B. Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Georg Pfeleiderer, *Über die Löslichkeit von Sauerstoff in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 61—69. 1922. — C. 1922. III. 1152.)

ROSENTHAL.

Karl Schaum und A. Feller, *Aktivierung des Chlors.* Gegen viele Angaben in der Literatur haben Vff. eine längere Zeit andauernde Aktivierung des Chlors durch verschiedene Formen elektr. Entladung festgestellt. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 Liter pro Stde. betrug sie in einem Rohr von 2 cm Durchmesser in einer Entfernung von 20 cm von der Aktivierungsstelle noch über $\frac{1}{6}$ des Anfangswertes. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 192. Gießen.)

JOSEPHY.

H. M. Goodwin und E. C. Walker, *Die elektrolytische Oxydation von HCl zu Überchlorsäure.* (Chem. Metallurg. Engineering 25. 1093—95. 1921. — C. 1923. I. 1533.)

PETERS.

John Smeath Thomas und Richard William Riding, *Die Sulfide des Ammoniums.* Vff. verwenden zunächst die bei der Darst. der K- u. Na-Polysulfide von RULE u. THOMAS (Journ. Chem. Soc. London 105. 177; C. 1914. I. 1058) erfolgreich benutzte Darstellungsmethode in A. Als Ausgangsmaterialien dienen NH_3 , H_2S u. A. in sorgfältig getrocknetem Zustande. Durch Einleiten von H_2S in die alkoh. NH_3 -Lsg. entstehen Prodd., die NH_4HS neben $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ enthalten, jedoch nicht, wie BLOXAM (Chem. News 68. 97. [1893]) annimmt, definierte Kom-

plexe sind. Unter gewöhnlichen Bedingungen erhalten Vf. $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{NH}_4\text{HS} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Bei 0° u. sehr langsamem Einleiten von H_2S entsteht $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 4 \text{NH}_4\text{HS} \cdot x \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Durch wiederholtes 24std. Behandeln mit wenig A. bei 25° wird aus dem letzten Prod. allmählich fast reines NH_4HS erhalten, welches noch ca. 3% A. enthält. Durch abwechselndes Einleiten von NH_3 und H_2S in trockenen Ä. entsteht reines NH_4HS in weißen nadelförmigen Krystallen, die bei Zimmertemp. schnell zerfallen. Die erst farblosen wss. Lsgg. des Prod. werden plötzlich gelb infolge Oxydation u. B. von Polysulfiden. Die alkoh. Lsgg. werden beim Erhitzen braun u. scheiden S in monoklinen Krystallen ab. Bei Ggw. von wenig rhomb. S scheidet sich der gesamte S in rhomb. Form ab. Beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit S entsteht H_2S u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$. Durch Umsetzung von H_2S mit NH_3 bei -18° bilden sich Gemische von NH_4HS u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Durch Sättigen einer alkohol. NH_3 -Lsg. mit einem lebhaften H_2S Strom (Temp. steigt bis 58°) u. Füllen der Lsg. durch mit NH_3 gesätt. Ae. entsteht $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die Verb. gibt sehr leicht NH_3 ab u. geht in NH_4HS über. Vf. behandeln weiter durch eine Kältemischung gekühlte alkoh. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{S} = 1,93)$ mit großem Ae-Überschuß. Es entsteht ein schweres gelbes Öl von der Zus. $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2 \text{NH}_3$. Durch Behandeln von NH_4HS mit NH_3 -gesätt. Ae nimmt zwar das Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{S}$ zu, ohne jedoch das der Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zu erreichen. Durch Zusatz von etwas A u. Belassen bei -10° entsteht ebenfalls die ölige Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2 \text{NH}_3$. Zusammen mit dem Öl entstehen durchscheinende kub. Krystalle, die ebenfalls bei der Zers. des Öles intermediär auftreten, jedoch schnell weiter zerfallen. Ihre Zus. entspricht annähernd der der reinen Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1181—89. Kapstadt u. Liverpool.)

LINDNER.

Reginald Arthur Joyner, *Die Hydrazindarstellung nach Raschigs Methode* (vgl. RASCHIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4588; C. 1908. I. 204.) Vf. will feststellen, wie weit die N_2H_4 -Ausbeute bei der Darst. des Prod. aus NaOCl von dem angewandten NH_3 -Überschuß abhängig ist. Die B. von N_2H_4 verläuft gemäß:

1. $\text{NaOCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$; 2. $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$. Eine entgegenwirkende Rk., die zur B. von N_2 führt, kann nachfolgend verlaufen: 3. $3 \text{NH}_2\text{Cl} + 2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{NH}_4\text{Cl}$; oder 4. $2 \text{NH}_2\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4 = 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$. In den Verss. bestimmt Vf. die Konz. an N_2H_4 durch Titration der N_2H_4 -Lsgg. mit $\frac{1}{10}$ n. J-Lsg. in Ggw. von NaHCO_3 gemäß: $\text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{J} = \text{N}_2 + 4 \text{HJ}$. NH_3 wird vorher neutralisiert.

In der ersten Versuchsreihe setzt Vf. 10 ccm 3,95-n. NaOCl -Lsg. in Ggw. von 1 ccm einer 10%ig. Leimlsg. mit steigenden Mengen 7,95-n. NH_3 -Lsg. um, verd. mit W. auf 100 ccm, erhitzt auf $80-90^\circ$ u. bestimmt nach dem Erkalten die N_2H_4 -Konz. Die Ausbeute steigt mit dem Anwachsen des Molekularverhältnisses NH_3/NaOCl im Sinne einer logarithm. Kurve die durch den Ausdruck $\frac{\log b - 0,200}{a} = K$ gegeben ist. b ist das Molekularverhältnis, a sind die N_2H_4 %

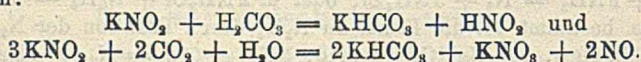
berechnet auf NaOCl , K eine Konstante, die für b -Werte zwischen 2,02 u. 76,8 einen Wert von etwa 2,2 hat. Vf. untersucht weiter den Einfluß reiner *Gelatine* bei konstantem Gehalt an NH_3 u. NaOCl . Bei sehr niedrigen Gelatinekonz. ist die N_2H_4 -Ausbeute direkt proportional, beim Ansteigen der Gelatinekonz. nimmt die relative Aktivität stark ab. Die Rk. ist so empfindlich, daß auf diese Weise 10^{-6} g Gelatine in 10 ccm W. nachgewiesen werden können.

Vf. prüft die Rolle der Gelatine bei der N_2H_4 -Darst. Durch Verteilungsbest. des NH_2Cl zwischen Ae. einerseits u. wss. Lsg. von Leim, 2-n. NH_3 u. $\text{NH}_3 + \text{Leim}$ andererseits zeigt sich, daß besonders bei Ggw. von Leim NH_2Cl eher in die Ae.-Phase geht. Die Annahme intermediärer Zwischenverb. zwischen NH_2Cl u. Leim, NH_3 oder Leim + NH_3 ist somit hinfällig. Durch Zusätze verschiedener

Salze zeigt Vf., daß besonders $(\text{NH}_4)'$ die N_2H_4 -Ausbeuten stark herabsetzt. Die Ursache liegt in der B. von freiem N_2H_4 durch das mittels NaOH in Freiheit gesetzte NH_4OH . Auch Hinzufügen von N_2H_4 als solches setzt die Ausbeute infolge Eintreten der Nebenrk. 4 herab, besonders wenn es vor dem NaOCl zugesetzt wird. Vf. ersetzt Gelatine durch eine Reihe anderer Prodd. u. stellt fest, daß *Harnstoff, Zucker, Na-Azid, Na-Oleat, Na-Palmitat, Li-Chlorid, Kieselsgur, Ca-Phosphat, SiO₂-Gel, französ. Kreide u. Kaolin* die Rk. nicht ermöglichen. Auch die Einw. der *Na-Salze von Glutamin, Tyrosin, Tryptophan u. Harnsäure* ist gering. Bei relativ großen Zusätzen von *Tierkohle, Holzkohle, Asbestpulver, Meerschaumpulver* findet B. von N_2H_4 statt. Auch *Stärke, Dextrin u. dgl.* bewirken die Rk. nur in 100 bis 300 mal größeren Mengen als Gelatine, Leim u. Pepton. Recht gut ist die Einw. von *peptisierter SiO₂ u. SnO₂*. Mit der dreifachen Menge kolloidal gel. SnO_2 erreicht Vf. die gleiche N_2H_4 -Ausbeute wie mit Gelatine. SiO_2 -Sol wirkt schwächer. — Vf. nimmt an, daß die B. von N_2H_4 infolge katalyt. Beschleunigung der Rk. 2 bezw. Verzögerung der Rk. 4 vor sich geht. Die Ursache der Katalyse ist die starke Adsorption von NH_3 durch Leim, Holzkohle etc. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1114—21. Stevenston, Ardeer Factory.)

LINDNER.

L. Hackspill und A. Couder, *Über die Bildung von Salpetersäure bei der Fabrikation von flüssigem Kohlendioxyd*. Bei der Darst. von fl. CO_2 durch Verbrennen von Koks, Absorbieren des CO_2 durch gel. K_2CO_3 , Zersetzen des entstandenen KHCO_3 mittels Erhitzen der Lsg. zum Sieden und Verdichten des entweichenden Gases in einem gekühlten Schlangenrohr wurde beobachtet, daß der untere Teil des Kondensatorrohrs, in dem sich das aus der Trockenvorr. entweichende W. ansammelt, korrodiert wurde. Die Analyse ergab die Ggw. von $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$. Ebenso konnten in der mehrere Monate im Gebrauch befindlichen Lsg. von K_2CO_3 beträchtliche Mengen KNO_3 nachgewiesen werden. Vf. erklären diese Befunde durch die bei der Verbrennung erfolgende Umwandlung des im Koks gebundenen N_2 in Oxyde, die in der Absorptionsfl. als Nitrit u. Nitrat gebunden werden. CO_2 setzt dann nicht meßbare Mengen von HNO_2 in Freiheit, die in dem Maße, wie sie entstehen, in KNO_3 und NO übergehen. Die Gleichungen für diese Rk. sind demnach:



Die Richtigkeit dieser Erklärung wurde durch den Vers. dargetan. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1811—13.)

BÖTTGER.

Claude Haines Hall, jr., *Schwarze kolloide Suspensionen in Phosphor*. BANCROFT hatte auf die widersprechenden Literaturangaben über schwarzen P hingewiesen. Der von THÉNARD 1812 beschriebene ist eine kolloide Suspension von metall. Hg in P. Dagegen handelt es sich bei dem von BRIDGMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1344. 38. 609; C. 1914. II. 1025. 1916. I. 1120) beschriebenen wirklich um eine allotrope Modifikation. Behandelt man P nach der Methode von SVEDBERG mit dem Wechselstrom, so bildet sich aus den Kupferelektroden eine kolloide Verteilung von Cu_3P_2 im P. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 67—69. Baltimore.)

LIESEGANG.

A. Fowler, *Die Serienspektren des dreifach ionisierten Siliciums (Si IV)*. Von LOCKYER u. seinen Mitarbeitern wurden folgende Gruppen von Si-Linien gefunden: I. 3905,8, 4103,2 (Si-Bogen). II. 3853,9, 3856,1, 3862,7, 4128,1, 4131,1, 5042, 5057 (Funkenspektrum). III. 4552,8, 4568,0, 4574,9 u. IV. 4089,1, 4116,4 (beide letzteren in Vakuumröhren). Dieselben Gruppen kommen auch im Sternenspektrum (nach zunehmender Temp. geordnet) vor: I. Sonne u. Typus G u. K, II. Typus F u. A, III. u. IV. Typus B. Man kann diese Spektren betrachten als herrührend von Si^+ , Si^2 , Si^{3+} , Si^{4+} . Vf. untersucht nun die Si-Spektren, insbesondere

das Si^{++} , indem er das Bogen- u. Funkenspektrum zwischen Si-Elektroden in Luft u. H_2 u. starke Entladungen in Vakuumröhren, die mit SiCl_4 u. SiF_4 gefüllt waren, mittels eines Quarzspektrographen aufnahm. Am deutlichsten treten die Linien des Si^{++} bei starken Entladungen in Quarzkapillaren hervor. Die Spektren bestanden abwechselnd aus Doublets u. Triplets. Die Rydbergsche Serienkonstante hatte mit zunehmender Ladung des Si-Atoms die Werte N, 4N, 9N, 16N. Die höchste Terme des Si^{++} -Systems ist 364117, welche einem Ionisierungspotential von 44,95 Volt entspricht. Ein Vergleich des Spektrums von Si^{++} mit den Spektren von Na, Mg⁺ u. Al⁺ zeigt, daß die Spektren dem des neutralen Na-Atoms ähnlich sind. Nur liegt die dem Na entsprechende Hauptserie des Si^{++} im extremen Ultraviolett, während dessen Nebenserie im sichtbaren Gebiet der Nebenserie das Na im Infrarot entspricht. Dieselbe Ähnlichkeit zeigen die Spektren von Al⁺ und Mg⁺, da sich die 4 verschieden geladenen Atome nur in der Kernladung voneinander unterscheiden. Wegen des ausführlichen Zahlen- und Formelmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 103. 413—29. South Kensington, Imp. Coll.) BECKER.

Y. Venkataramaiah, *Die Darstellung von aktivem Wasserstoff*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 261—4. — C. 1923. I. 1480.) BÖTTGER.

Wheeler P. Davey, *Präzisionsmessungen der Alkalihaloide*. Die Differenz der kürzesten Abstände der Zentren von Cs' u. Rb' im Jodid, Chlorid u. Bromid ist konstant; dasselbe gilt für Cs' u. K', nicht für Cs' u. Na'. Ferner ist die Differenz der kürzesten Abstände von J' u. Br' bzw. Cl' in Cs-, Rb- u. K-Salzen konstant. Da im Falle der Cs-Verbb. die kürzeste Entfernung in die Richtung der Würfel diagonale, bei Rb u. K in Richtung der Flächendiagonale fällt, so scheint aus der konstanten Differenz (CsJ — CsBr), (RbJ — RbBr), (KJ — KBr) hervorzugehen, daß J' u. Br' sich wie Kugeln verhalten; ähnliches gilt für Cl'. (Physical Review [2] 20. 83. [1922.]; Physikal. Ber. 4. 25. Ref. SCHIEBOLD.) RICHTER.

Edgar Philip Perman und Horace Leonard Saunders, *Die Eigenschaften des Ammoniumnitrates*. Teil V. *Das reziproke Salzpaar: Ammoniumnitrat und Kaliumchlorid*. (IV. vgl. PERMAN, Journ. Chem. Soc. London 121. 2473; C. 1923. III. 594.) Eine genauere Ablesung des E. wurde dadurch ermöglicht, daß hinter der Röhre mit dem geschmolzenen Salz eine Metallfadenlampe angebracht wurde. Beim Beginn der Krystallisation war es dann nicht mehr möglich, zwei benachbarte Fäden zu unterscheiden. Das untersuchte System unterscheidet sich von dem in Teil IV (l. c.) untersuchten dadurch, daß KNO_3 u. NH_4NO_3 isomorph sind. Es sind 5 binäre Systeme möglich. NH_4NO_3 u. KNO_3 verhalten sich in normaler Weise. Die nahezu geradlinigen Erstarrungskurven schneiden sich bei der eutekt. Temp. $156,5^\circ$. Das Eutektikum enthält 13,6% KNO_3 ; unterhalb dieses Gehaltes an KNO_3 scheidet sich NH_4NO_3 aus, die oberhalb desselben ausgeschiedenen Krystalle sind dagegen Mischkrystalle mit etwa 45% $\text{KNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ u. KCl erstarren bei $331,5^\circ$ zu einem Eutektikum mit 5,6% KCl. Das binäre System $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{KCl}$ läßt sich nicht verwirklichen. Dagegen ist aus dem allgemeinen Diagramm ersichtlich, daß NH_4Cl ein binäres System mit Mischkrystallen von NH_4NO_3 u. KNO_3 zu bilden vermag. Von ternären Systemen wurde nur das aus NH_4NO_3 , NH_4Cl u. Mischkrystallen von NH_4NO_3 u. KNO_3 bestehende bei $134,5^\circ$ realisiert. Wahrscheinlich existiert noch ein zweiter Tripelpunkt ($\text{NH}_4\text{Cl} - \text{KCl} - \text{Mischkrystalle}$ von KNO_3 u. NH_4NO_3), der aber bei gewöhnlichen Drucken nicht erreichbar ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 841—43. Cardiff, Univ.) BÖTTGER.

Chr. K. Ingold und D. Wilson, *Die Umkehrbarkeit der Reaktion zwischen Stickstoff, Kohlenstoff und Natriumcarbonat*. Über 850° hat die Reaktionsgleichung $\text{N}_2 + 4\text{C} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 3\text{CO} + 2\text{NaCN} - 238000$ drei Phasen, Gasphase: $\text{CO} + \text{N}_2$, fl. Phase: geschmolzenes $\text{NaCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, fest: Kohlenstoff. $K = \frac{[\text{NaCN}]^2 \cdot \text{CO}^3}{[\text{Na}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{C}]^4 \cdot [\text{N}_2]}$, setzt

man den Gesamtdruck = 1, Partialdruck $N_2 = p$, Gesamt-Na-Konz. = 1, NaCN-Konz. = x , so ist $K_1 = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{(1-p)^3}{p} = K \cdot p_{Na_2CO_2} \cdot p_C^4 \cdot p_{NaCN}^2$, oder $\lg K' = \lg K + \lg p_{Na_2CO_2} + 4 \lg p_C - 2 \lg p_{NaCN}$. Wählt man die Temp.-Intervalle klein im Verhältnis zu T , dann sind Reaktions- u. Verdampfungswärmen konstant, so daß $\lg K$, $\lg p_{Na_2CO_2}$, ... umgekehrt linear proportional $1/T$ werden. Aus $\lg K_1 = a + b/T$ (CLAUSIUS u. CLAPEYRON) folgt: $\log \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-p^3}{p} = \alpha + \frac{\beta}{T}$; die experimentelle Best. von α u. β ergab 23,91 bzw. 31180, so folgt als Gleichung für das Gleichgewicht $\log \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-p^3}{p} = 23,91 - \frac{31180}{T}$. Vff. geben die Vers.-Uterlagen u. fanden 900° als günstigste Temp. Gefunden wurde, daß K der aufgestellten Gleichung u. die gefundenen Werte für K auf 0,05% übereinstimmten. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2278-86. 1922. South Kensington; Glasgow.) RASZFIELD.

Hans Murschhauser, *Über die Änderung der Reaktion beim Übergang von sekundärem und primärem Alkaliphosphat in Pyro- bzw. Metaphosphat. Der Alkalitätsgrad von Boraxlösungen.* Zur Feststellung der Rk. wurden die Salzsigg. bzgl. ihres Einflusses auf die Mutarotation (vgl. Biochem. Ztschr. 128. 245; C. 1922. III. 36) untersucht. Na_2HPO_4 weist in $1/40$ -n. Lsg. die OH-Konz. einer $1/2000$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. auf, $1/40$ -n. $Na_4P_2O_7$ ca. die einer $1/500$ -n. Na_2CO_3 -Lsg., ist also ca. viermal so stark alkal. als das sekundäre Phosphat. Der Übergang von NaH_2PO_4 in $NaPO_3$ geht mit einer Verminderung der Acidität einher. — Eine $1/120$ Boraxlsg. entspricht einer Lsg. von 0,0325 g Na_2CO_3 im Liter, eine $1/80$ Boraxlsg. einer von 0,0497 g Na_2CO_3 im Liter. (Biochem. Ztschr. 138. 6-12. Düsseldorf, Akad. Kinderklin.) WOLFF.

R. A. Sawyer und A. L. Becker, *Die Explosionsspektren der Erdalkalimetalle.* (Vgl. ANDERSON, Astrophys. Journ. 51. 37. Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 231; C. 1923. I. 26.) Durch Benutzung eines mit der wss. Lsg. des Salzes getränkten Asbestfadens kann man die Spektren l. Salze erhalten. Die Temp. des Funkens, der durch Entladung eines auf 40000 Volt geladenen Kondensators von 0,3 Millifarad Kapazität erhalten wurde, wird auf 15000° geschätzt, der Druck auf 10-20 Atm. Die zwischen 2280 und 4550 Å. aufgenommenen Spektren von Ca, Sr, Ba und Mg bestehen fast ausschließlich aus den Dubletts der 1. und 2. Nebenserie 2p—md u. 2p—ms, sind also reine Funkenspektren. Von Bogenlinien erscheint nur 1S-2P ganz schwach, 4227 für Ca, 2852 für Mg. Vom Mg wurde außerdem die Linie 4481 der BERGMANN-Dublettserie, von Ba die Linie 4350 beobachtet. Verunreinigungen treten schon in Spuren stark hervor. Linien von Anionen, Cl, H u. O, traten nicht auf. Die Beobachtungen bilden eine gute Stütze für die Theorie von SAHA-RUSSELL u. den SOMMERFELDSchen Verschiebungssatz. (Astrophys. Journ. 57. 98-113. Univ. of Michigan.) RICHTER.

Yukichi Osaka, *Die heterogenen Gleichgewichte in dem System: Natriumsulfat, Natriumchromat und Wasser.* Obige Gleichgewichte wurden bei verschiedenen Temp. untersucht u. die Ergebnisse graph. dargestellt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 594-96. Kyoto.) JOSEPHY.

E. Fuxeddu, *Über die Hydrolyse des Eisenchlorids in wässrigen Lösungen.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 229; C. 1922. III. 1078.) Bewahrt man wss. $FeCl_3$ -Lsgg. abnehmender Konz. (von $1/32$ Mol. in geometr. Reihe bis zu $1/1024$ Mol.) im Dunkeln auf, so hat sich nach 3 Tagen der Gleichgewichtszustand eingestellt. Die hydrolyt. Dissoziation nimmt nicht proportional mit der Verd. zu, sondern geht durch ein Maximum. Die maximale Färbung zeigt die $1/256$ mol. Lsg., während die maximale Leitfähigkeitszunahme bei der Verd. $1/128$ Mol. liegt. Bis zur Konz. $1/128$ sind die Lsgg. getrübt u. zeigen im Cardiodultramikroskop neben zahlreichen

unbeweglichen Micellen etwa gleicher Größe in abnehmender Zahl auch Teilchen mit schwacher BROWNScher Bewegung. Die $\frac{1}{32}$ mol. Lsg. zeigt blaue Fluorescenz. Die $\frac{1}{256}$ mol. Lsg. ist klar und zeigt viele bewegliche Teilchen. Bei den höchsten Verdünnungsgraden dagegen beobachtet man keine BROWNSche Bewegung der Teilchen mehr. — Beobachtet man die Leitfähigkeitsänderungen sehr verd. Lsgg. ($\frac{1}{2400}$ mol.) bei 0° im Dunkeln, so zeigt sich, daß sie mit der Versuchszeit nicht kontinuierlich zunimmt, sondern stark oszilliert. Selbst nach 8 Tagen hat sie noch kein konstanter Leitfähigkeitswert eingestellt. Eine Erklärung dieses Phänomens vermag Vf. noch nicht zu geben. Jedenfalls scheint aber die Hydrolyse der FeCl_3 -Lsgg. weit komplizierter zu sein, als die von GOODWIN (Ztschr. f. physik. Ch. 21. 1) entwickelte Erklärung erkennen läßt. (Gazz. chim. ital. 53. 210—15. Cagliari, Univ.)

OHLE.

John Arnold Cranston und Robert Hutton, *Die Adsorption der B- und C-Glieder der Radium- und Thoriumreihe durch Ferrihydroxyd*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2843; C. 1923. III. 428.) Vf. setzen ihre Unterss. über die Adsorption von RaB, RaC, ThB u. ThC durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fort. Die Anfangskonz. werden dadurch ermittelt, daß ThB bezw. RaB in 0,001-n. HCl-Lsgg. 4 Stdn. bezw. 45 Min. bis zur Einstellung des radioakt. Gleichgewichtes mit den entsprechenden C-Gliedern belassen werden. Nach Erreichung des Gleichgewichtes, welche für beide Systeme gleichzeitig erfolgen muß, werden die Lsgg. gemischt u. kolloidale Fe^{+++} -hydroxydlsg. zugefügt. Das Hydroxyd wird durch einen Tropfen Na_2SO_4 -Lsg. gefockt, schnell filtriert u. die Aktivität in kurzen Zwischenräumen mit dem α -Strahlenelektroskop bestimmt. In der adsorbierten radioakt. Substanz sind die mittleren Verhältnisse $\text{RaB/RaC} = 0,20$ u. $\text{ThB/ThC} = 2,3$. Vor der Adsorption ist das radioakt. Gleichgewichtsverhältnis $\text{RaB/RaC} = 1,3$ u. $\text{ThB/ThC} = 10,6$. Demnach ist $\frac{\text{ThB/ThC}}{\text{RaB/RaC}} = 8,16$ vor der Adsorption u. 11,5 nach der Adsorption, die demnach für die Th-Arten stärker als für die isotopen Ra-Arten u. für die C-Glieder stärker als für die B-Glieder ist. Auf diese Art ist eine partielle Trennung der Isotopen möglich.

Zur Herst. der akt. Lsgg. wird der akt. Nd. auf Pt erzeugt u. in 0,001-n. HCl gelöst. Die frischen Lsgg. enthalten einen großen Überschuß an RaB bezw. ThB. Im Verlaufe der Zeit steigt der Anteil an RaC bezw. ThC, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Werden die Adsorptionen durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in den frisch bereiteten Lsgg. in bestimmten Zeitabständen durchgeführt, so sinken die Atomverhältnisse RaB/RaC bezw. ThB/ThC , bis sie nach Einstellung des Gleichgewichtes konstant werden. RaB/RaC ist nach 3 Min. 1,18, nach 40 Min. 0,22. ThB/ThC ist nach 9 Min. 10,3, nach 4 Stdn. 2,5. Zur Deutung der Verschiebung des Atomverhältnisses zu Gunsten der C-Glieder nehmen Vf. an, daß in der 0,001-n. HCl-Lsg. ein kleiner Teil der B- u. C-Glieder als negativ geladene Kolloide, also in einer für die Adsorption durch das positive $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Hydrosol geeigneten Form vorliegen. Die kolloidalen B-Glieder bilden Aggregate negativer Ladung, gehen aber allmählich in C-Glieder über, welche in diesen Kolloidaggregaten festgehalten werden. Unter Einfluß des Restes der B-Glieder werden die Aggregate adsorbiert. Auf diese Weise wächst mit der Zeit der Anteil der C-Glieder, die in einer für die Adsorption geeigneten Form vorliegen. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die Theorie (Journ. Chem. Soc. London 123. 1318—24. Glasgow. Techn. College.) LI.

H. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn, *Weitere Versuche mit flüssigem Helium. Q. über den elektrischen Widerstand reiner Metalle, usw. X. Messungen betreffend den elektrischen Widerstand von Thallium in dem Temperaturgebiet von flüssigem Helium*. (Vgl. Onnes Comm. Leiden Supl. 43. 1920; C. 1921. III. 767.) Es wird eine Methode zur Herst. von TI-Widerständen angegeben. Das Verh. von Fl.

in einem bestimmten Stadium bestätigt die früher mit Pb-Drähten gemachte Erfahrung, daß Laschen in einem Draht dem Überleitfähigwerden nicht schaden. Bei $T = 2.32 K$ ist jeder meßbare Widerstand verschwunden. Bei den Bestat. des Schwellenwertes des Stromes, d. i. die Stromstärke des durch den Draht geschickten Stromes, der hierin wieder eine meßbare Potentialdifferenz erzeugt, wird auf eine Arbeit von SILSBEE (Scient.-Pap. Bur. of Stand. Nr. 307. 1917) hingewiesen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 467—74. 1922. Leiden, Physikal. Lab.)

K. WOLF.

H. Kamerlingh Onnes und W. Tuyn, Weitere Versuche mit flüssigem Helium. R. Über den elektrischen Widerstand reiner Metalle, usw. XI. Messungen betreffend den elektrischen Widerstand von gewöhnlichem Blei und von Uranblei unterhalb $14^{\circ} K$. (X. Vgl. vorst. Ref.). Von neuen Verss. wird erwähnt, daß Pb „Kahlbaum“, At.-Gew. 207,20 und Uranblei (RaG), At.-Gew. 206,06 mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{40}$ Grad dieselbe Sprungpunktemp. besitzen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 475—81. 1922, Leiden, Physikal. Lab.)

K. WOLF.

Robert S. Mulliken, Die Trennung von Isotopen durch Destillation und ähnliche Prozesse. (Vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1033; C. 1923. I. 1003.) Die Zunahme des At.-Gew. des Rückstandes bei einer teilweise reversiblen Dest. ist gegeben durch $\Delta A = EB \ln C$, wobei E die Wirksamkeit der Dest., B der Trennungskoeffizient u. C eine Konstante ist, welche die späteren beiden Anteile definiert. Frühere Vers. (MULLIKEN u. HARKINS, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 37; C. 1922. III. 1388) hatten bei Hg für B den Wert 0,0057 ergeben, während sich aus Neubest. 0,0063 berechnet. Nach der ersten irreversiblen Dest. hatte das Hg eine Abnahme der D . von 0,000004 erfahren. Für den Wirkungsgrad der Trennung sind Verunreinigungen von großem Einfluß. Es kann sehr leicht $E = 50\%$ erzielt werden. Verss., eine Isotopentrennung durch Elektrolytlsgg. (Bildung komplexer $Hg(CN)_4$ -Ionen) oder durch Rk. kondensierter Phasen im heterogenen System ($Hg + S$) durchzuführen, schlug infolge der Schwierigkeit, irreversible Bedingungen zu schaffen, fehl. Die Methode der irreversiblen Dest. könnte auch bei der Trennung nicht isotoper Fl. von Bedeutung sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2387—90. 1922. Chicago. Illinois.)

BECKER.

A. G. Bergmann, Zur Frage der doppelten Umsetzungen in Abwesenheit von Lösungsmittel. Zustandsdiagramm des Systems $AgNO_3 | HgJ_2$. Die Schmelzkurve zeigt 1. einen eutekt. Punkt bei 78° u. der Zus. $20,0\%$ (molare) $HgJ_2 + 80,0\%$ $AgNO_3$, 2. eine Verb. $2AgNO_3 \cdot HgJ_2$ (F. 107° , schwach grüngelbliche Farbe), 3. einen eutekt. Punkt bei 92° u. der Konz. $41,5\%$ HgJ_2 , 4. eine Verb. $AgNO_3 \cdot HgJ_2$ (F. 117° u. ein Umwandlungspunkt bei 52°), 5. einen eutekt. Punkt bei 108° u. der Konz. $57-58\%$ HgJ_2 . Die Farbe der Mischung geht bei $59-61\%$ HgJ_2 scharf aus gelb in rot über. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 53. 181—91. 1921. Petrograd.)

BIKERMAN.

Ernst Jänecke, Über binäre Salzsysteme mit sublimierenden Komponenten. Vf. untersucht das Verf. verschiedener binärer Systeme u. stellt die Beziehungen zwischen Temp. u. Zusammensetzung bei konstantem Druck in Zustandsdiagrammen dar. I. Bei den Systemen $CuCl-HgCl$ u. $AgCl-HgCl$ treten bei längerem oder stärkerem Erhitzen bis zum Schmelzen oder Sieden metall. Cu oder Ag bei dem letzten auch noch Hg als Zersetzungsprodd. auf. Die Schmelzen sind dunkel gefärbt. Im System $CuCl-HgCl$ liegt das Eutekticum bei 330° u. 65 Gew. % $HgCl$. Die Sublimationstemp. von $HgCl$ wird in den Gemischen wenig vermindert. Im $AgCl-HgCl$ -System liegt der eutekt. Punkt bei 250° u. 55% $HgCl$. Bei Gemischen von 25% $HgCl$ sind die Erstarrungs- u. Siedekurven einander am nächsten. II. In dem System $AgCl-NH_4Cl$ scheiden sich bei Atmosphärendruck Siede- u. Erstarrungs-

kurve. Bei 245° u. 80% NH_4Cl liegt das Eutekticum. Die Sublimationstemp. von NH_4Cl wird um 5° erniedrigt. Zwischen 375 u. 455° sind Siede- u. Erstarrungskurve labil. III. Das Gemisch $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ läßt sich unter Atmosphärendruck verflüssigen. HgCl_2 zers. sich: $2\text{HgCl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, was auch in wss. NH_4Cl -Lsgg. beobachtet wurde. Die eutekt. Temp. beträgt 135° bei 79% HgCl_2 . Vollständige Verflüssigung findet nur zwischen 17 u. 25% HgCl_2 statt. In sd. Gemischen von 84 u. 74% HgCl_2 war sowohl noch festes HgCl_2 als auch NH_4Cl vorhanden, unter der Fl. schwamm eine Hg -Kugel. IV. Im System $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ treten 2 Verb. der Formeln $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ u. $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ auf. Die erste Verb., F. 204°, Kp. 350°, bildet klare, glänzende Krystalle. Die 2. Verb. hat einen inkongruenten F. bei 244°. Bei Erhöhung der Temp. zerfällt sie in NH_4Cl u. eine 70% HgCl_2 -haltige Flüssigkeit. Die Sublimationstemp. von NH_4Cl wird durch HgCl_2 nur auf 338° erniedrigt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 740—44. Heidelberg.) JOSEPHY.

Harry B. Weiser, *Oxydhydrate*. V. *Kupferoxydhydrat*. (IV. vgl. Journ. Physical Chem. 26. 654; C. 1923. I. 1414.) Hydroxyde des Cu sind nicht mit Sicherheit bekannt. Zwar schließt man aus dem Umstand, daß die Zus. eines Oxydhydrats, dessen Dampfdruck nahezu Null ist, der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, auf die Existenz eines Monohydrats. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß CuO bei gewöhnlicher Temp. in Berührung mit W. kein W. aufnimmt, daß vielmehr das Oxydhydrat unter diesen Umständen W. verliert. Das mehrfach beschriebene sogenannte krystallin. Hydrat besteht aus Pseudokrystallen oder körnigen Teilen. Daß das gallertartige Oxyd leichter W. verliert als das körnige, rührt daher, daß die Teilchen des letzteren dichter aneinander gefügt sind. Im Zustand starker Dispension ist Kupferoxydhydrat hellblau, das gelatinöse im kompakten Zustand rein blau; es ändert seine Farbe bei Zimmertemp. langsam, bei höheren Temp. schnell durch verschiedene Schattierungen von Blau in Grün, Braun u. endlich in Schwarz. Dieser stetig erfolgende Farbenwechsel rührt von dem mit dem Verlust von W. verbundenen Aneinanderhaften der Teilchen her. Bei 0° geht das blaue gelatinöse Hydrat von selbst in ein dichteres u. intensiver blau gefärbtes körniges Prod. über. Man kann auf diese Weise eine ganze Anzahl von Oxydhydraten erhalten, deren Zus. stetig von $\text{CuO} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ abnimmt. Das Oxydhydrat ist ein starkes Adsorptionsmittel für Ionen. Beim Schütteln mit den Lsgg. neutraler Salze (NaCl oder Na_2SO_4) tritt Hydrolyse ein u. die Lsg. wird deutlich alkal., weil die Säure stärker adsorbiert wird als die Base. Wegen dieser starken Adsorption gewisser Ionen beschleunigt die Ggw. gewisser Salze nicht selten etwas den Verlust des adsorbierten W. In Ggw. sehr geringer Mengen gewisser Salze (der Sulfate vom Mn, Co, Al, Cr, Zn u. Cu, ferner vom ZnCl_2 u. CuCl_2) kann das Oxydhydrat, ohne sich dunkel zu färben, auf 100° erhitzt werden. Dies rührt jedoch nicht, wie vermutet worden ist, von der Adsorption der Oxydhydrate der Metalle her, weil die Säuren stärker adsorbiert werden als die Basen, weil ferner relativ hohe Konz. dieser Verb. im kolloidalen Zustand unwirksam sind u. weil endlich CuSO_4 ebenso wirksam ist wie MnSO_4 u. man nicht annehmen kann, daß die Adsorption des blauen Kupferoxydhydrats dieselbe Verb. zu stabilisieren vermag. Auch die Entstehung bas. Kupfersalze vermag wegen der geringen Konz. des zugesetzten Salzes das Ausbleiben der Dunkelfärbung nicht zu erklären. Vielmehr liegt der Grund in der Umwandlung der stark gelatinösen in die körnige Form. (Journ. Physical Chem. 27. 501—32. Houston [Texas].) BÖTTGER.

Robert Wintgen, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Micellen*. I. *Alkali-peptisierte Zinnsäure*. Vf. geht von den Vorstellungen über die B. von Micellen aus und wendet sie auf die SnO_2 -Peptisation an. Aus Gründen der Übersichtlichkeit schlägt Vf. vor, Kolloidmicellen in Form von Symbolen auszudrücken. Dem Äquivalent einer adsorbiertes Alkali enthaltenden SnO_2 -Micelle mit nur einer

elektr. Ladung kommt die Formel $\overline{[xSnO_2; yK_2O; zH_2O]}SnO_3H^- + K^+$, der ganzen Micelle die Formel $(\overline{[xSnO_2; yK_2O; zH_2O]}SnO_3H^-)_n + nK^+$ zu. n ist die Anzahl der Ladungen pro Kolloidteilchen. Die Anzahl der Mole SnO_2 pro Micelläquivalent ist die Äquivalentaggregation A , die in einem Äquivalent eingeschlossene Mole K_2O bezeichnet $Vf.$ mit B .

Die Messungsergebnisse sind teils der Arbeit von VARGA (Kolloidchem. Beihefte 11. 25; C. 1919. III. 890) entnommen, teils zusammen mit K. LITTMANN ausgeführt. Die Ergebnisse VARGAS wurden entgegen den Bedenken PAULIS (vgl. Kolloid-Ztschr. 26. 20; C. 1920. I. 446) bestätigt. Die SnO_2 wurde aus $SnCl$ u. $W.$ hergestellt, mit Leitfähigkeitswasser gewaschen u. die aufgeschüttelte Suspension mit verd. carbonatfreier KOH -Lsg. unter Ausschluß von CO_2 am Rückflußkühler auf dem Wasserbade peptisiert. An den Solen sowie deren Ultrafiltraten wurden *Leitfähigkeit*, *Wanderungsgeschwindigkeit* u. *Überführung* gemessen. Die *Ultrafiltrationen* wurden nach den Angaben VARGAS, die Leitfähigkeitsmessungen wie üblich u. die Messungen der Wanderungsgeschwindigkeiten in dem v. Galeckischen App. ausgeführt. Für die Überführungsversuche diente ein einfacher App., bestehend aus 3 gleichen Bechergläsern, die durch 2 weite Heber mit je einem kurzen u. einem langen Schenkel verbunden sind. Die gut reproduzierbaren Messungen wurden tabellar. u. in Kurven zusammengestellt.

Die *spezif. Leitfähigkeit* des micellaren Anteils ergibt sich aus der Differenz der spezif. Leitfähigkeiten des gesamten Sols u. des Ultrafiltrats. Hieraus berechnet $Vf.$ die Werte für A u. B . Dabei zeigt sich, daß ein beträchtlicher Teil des zur Peptisation verwandten Alkalis von den Micellen eingeschlossen wird. Aus den Überführungsmessungen läßt sich A u. das eingeschlossene K_2O indirekt berechnen. Die nach den beiden Methoden gewonnenen Werte stimmen bis auf kleine Abweichungen überein. Auch direkt aus den Überführungsversuchen folgt der K_2O -Einschluß durch die Micellen. Nur die nicht eingeschlossenen K^+ wandern zur Kathode, während das eingeschlossene K_2O mit zur Anode geschleppt wird, was infolge der beträchtlichen Menge (80–90%) zur Verarmung an K im Kathodenraum bezw. Anreicherung im Anodenraum führt. Mit steigendem Alkaligehalt nimmt A ab, ebenfalls die prozentuale Menge des eingeschlossenen Alkalis.

Für nachfolgende Quotienten $N = \frac{\text{Mol } SnO_2}{\text{Mol } K_2O}$ ergeben sich die *Micellenstrukturen*:

$$N = 25. \quad (\overline{[64,6 SnO_2; 2,08 K_2O; x_1 H_2O]}SnO_3H^-)_{n_1} + n_1 K^+$$

$$N = 50. \quad (\overline{[168,4 SnO_2; 2,87 K_2O; x_2 H_2O]}SnO_3H^-)_{n_2} + n_2 K^+$$

$$N = 100. \quad (\overline{[502,8 SnO_2; 5,53 K_2O; x_3 H_2O]}SnO_3H^-)_{n_3} + n_3 K^+$$

$$N = 200. \quad (\overline{[1865 SnO_2; 8,83 K_2O; x_4 H_2O]}SnO_3H^-)_{n_4} + n_4 K^+$$

$Vf.$ weist auf die kontinuierliche Änderung der Micellionen und damit auf den Gegensatz zu Komplexionen hin. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 238–59. 1922. Göttingen.)
LINDNER.

E. Crepaz, *Das ternäre System Aluminium-Zink-Zinn. II. Das binäre System Aluminium-Zink und das ternäre System Zink-Aluminium-Zinn.* (I. vgl. Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 115; C. 1923. I. 1564.) Betreffend das System $Al-Zn$ wurden die Angaben des Schrifttums nachgeprüft u. gefunden, daß eine feste Lsg. bei diesem System bei Mischungen von 20–30% Al u. 70–80% Zn existiert. Das Eutektoid entspricht etwa der Formel $Al_3Zn_5 = 21,75\%$ Al . Bei der Legierung $Al-Zn-Sn$ wurde festgestellt, daß das Eutektikum praktisch frei von Al ist, es vielmehr praktisch dem Eutektikum $Zn-Sn$ entspricht. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 285–90. Padua.)
GRIMME.

Léon Guillet und Marcel Ballay, *Einfluß des Kalthämmerns auf den Widerstand (résistivité) der Metalle und der Legierungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1576; C. 1922. III. 858.) Die Widerstandsänderungen, welche die Metalle (untersucht wurden Al, Ag, Au, Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, Pt, Pb, Sn und Zn) durch das Kalthämmern erfahren, sind gering und betragen höchstens 4%. In allen Fällen wird der Widerstand erhöht. Beim Cu wurde die Änderung in ihrer Abhängigkeit von der Anlaßtemp. untersucht. Es ergab sich das Vorhandensein eines Minimums bei etwa 800°. Bei den Legierungen bewirkt das Kalthämmern eine sehr erhebliche Änderung des Widerstands, die bei Messing mit 68% Cu mehr als 21% betrug. Allgemein findet diese Änderung bei Legierungen statt, die von festen Legg. gebildet werden, u. zwar handelt es sich in der Regel um eine Zunahme; nur bei den Neusilbersorten bewirkt das Kalthämmern eine Verminderung des Widerstandes (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1800—2.) BÖTTGER.

D. Organische Chemie.

A. Schleicher, *Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbindungen.* Unter Zugrundelegung der Ansicht von DEBYE u. SCHERRER (Physikal. Ztschr. 18. 291; C. 1917. II. 270), daß der *Diamant* mit seiner räumlichen Verteilung der Valenzen den aliph., der *Graphit* mit seiner ebenen Verteilung dreier Valenzen den aromat. KW-stoffen entspricht, untersucht Vf. die Frage, ob in den gemischt aliph.-aromat. KW-stoffen beide Strukturarten nebeneinander bestehen können, oder die Umwandlung der einen Konfiguration in die andere möglich ist. — Die Umlagerungsmöglichkeit der C-Atome des Äthans und Bzls., die mit der Äthylisierung von Bzl. u. der Phenylisierung von Äthan verbunden ist, setzt eine nahe Beziehung der beiden Konfigurationen voraus, die auch in der leichten Polymerisation des durch Oxydation des Äthans erhaltenen Acetylens zum Bzl. zum Ausdruck kommt. Die bei der Disubstitution des Bzls. mögliche Dreizahl der Isomere zeigt das Vorhandensein von drei selbständigen Acetylenmol. im Benzolmolekül, die durch die Gleichwertigkeit ihrer einzelnen Bindungen C—H die Einheitlichkeit einer höheren Symmetrie vortäuschen. Vf. erläutert die Beziehungen an zwei Modellen, die auch die Beziehungen der einzelnen Bindungen zueinander berücksichtigen, deren gegenseitige Umlagerung leicht denkbar ist. Vf. hält danach das erschöpfend äthylierte Bzl. wie das erschöpfend phenylierte Äthan für Zwillingungskomplexe der Konfiguration, die den Zwillingsgesetzen der Krystalle unterliegen. (Journ. f. prakt. Chem. 105. 350—54.) BOCK.

A. I. Lepin, *Über die Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und rauchender Schwefelsäure.* CCl_4 -Dampf trat aus einem Rundkolben in eine senkrechte, mit Glaskugeln gefüllte Röhre ein, wohin auch die bis 50° erwärmte rauchende Schwefelsäure tröpfelte. Das gebildete *Phosgen*, in einem senkrechten Kühler von den fl. Beimischungen befreit, perlte durch zwei Waschflaschen mit H_2SO_4 ; der Zufluß von H_2SO_4 wurde abgestellt, sobald das Perlen aufgehört hatte, so daß nur die tatsächlich nötige Säuremenge aufgewandt wurde. Ausbeute an COCl_2 89,2—99,8%. Enthielt die Säure weniger als ca. 45% SO_3 , so wurde als Nebenprod. ausschließlich *Chlorsulfonsäure* erhalten, war der SO_3 -Gehalt größer, so bildete sich auch *Pyrosulfurylchlorid*. Dieses u. die verbrauchten Säuremengen zeigen, daß bei kleineren SO_3 -Konz. die Rk. nach der Gleichung $\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 = \text{COCl}_2 + 2\text{HSO}_3\text{Cl}$ verläuft, bei den größeren gleichzeitig auch nach der Gleichung $2\text{SO}_3 + \text{CCl}_4 = \text{COCl}_2 + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 1—17. 1920. Univ. Petrograd.) BIKERMAN.

W. Krestinski, *Untersuchungen aus dem Gebiete der Olefinmagnesiumverbindungen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 63—90. 1919. — C. 1923. I. 31. 65.) BIKERMAN.

A. G. Bergmann, *Zur Frage der Addition an konjugierte Systeme von Doppelbindungen. I. Bromierung von Isopren.* Nach einer Literaturübersicht wird die Bromierung von Isopren in Chf.-Lsg. beschrieben. Die erste Fraktion (1%, $K_{p,64}$ 61,5–62,5°) besteht aus *Monobromid*, wahrscheinlich $CH_2Br \cdot C(CH_3) : C : CH_2$, $D_4^{20} = 1,3742$. Die zweite (7%, Ausbeute, $K_{p,10}$ 62–64°) stellt ein *Isoprendibromid*, $C_8H_8Br_2$, dar, $D_4^{20} = 1,7431$. Die dritte ($K_{p,10}$ 88–92°) — das isomere *Isoprendibromid*, $D_4^{20} = 1,7880$. Die beiden Isomeren geben mit wss. $KMnO_4$ das selbe Dibromglykol mit F. 126,5°.

II. *Addition von Bromwasserstoff an Diisopropylen. Monobromid* $CH_3 \cdot CBr(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus Diisopropylen u. HBr in Eg., $K_{p,100}$ 84–86°, $D_4^{20} = 1,2201$. Bei Verseifung liefert es *Diisopropenylcarbinol*, $C_8H_{12}O$, K_p 116,5–118°, $D_4^{20} = 0,8396$, was seine Konst. beweist. — Die Anlagerung von HBr an 29,5 g Monobromid ergibt 26 g fl. *Dibromid*, $CH_3 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Br$, $K_{p,16,5}$ 88–90°, u. 9,7 g krystall. *Dibromid*, $CH_3 \cdot CBr(CH_3) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_3$ mit F. 173° (aus Ä.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 24–40. 1920. Militärärztl. Akad. Petrograd). BIKERMAN.

J. F. Durand, *Über die Zersetzung von Äthern durch metallisches Natrium.* Vf. weist im Anschluß an die gleichnamige Arbeit von P. SCHORIGIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 176; C. 1923. I. 658) darauf hin, daß er bereits früher in einer vorläufigen Mitteilung (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 70; C. 1921. I. 66) über die Einw. von Alkalimetallen auf die Äther berichtet hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 734–35. Toulouse.) NITSCHÉ.

J. Böeseken und **P. H. Hermans**, *Über die Fähigkeit der 1,3-Glykole zur Bildung von Acetonverbindungen.* (Vgl. BÖESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 722; C. 1923. I. 892.) Nachzutragen ist, daß Vf. bereits vor den Unters. von FISCHER u. PFÄHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1611; C. 1920. III. 826) festgestellt haben, daß *Trimethylenglykol* mit Aceton reagiert, aber nur in geringem Umfang. Das *Acetontrimethylenglykol* ist eine bewegliche, campherähnlichriechende Fl. vom K_p 123–125°, $n_D^{16,5} = 1,4252$, $D_4^{16,5} = 0,9587$. Mol.-Refr. 30,93. — Zur Acetonierung verwenden Vf. mit Vorteil H_2SO_4 ($\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ %) und neutralisieren nach erfolgter Rk. mit feinpulverigem CaO. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3758–60. 1922. Delft.) OHLE.

A. Damiens, *Über die Absorption des Äthylens durch Schwefelsäure. Darstellung von Äthylalkohol, Diäthylsulfat und flüssigen Kohlenwasserstoffen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 71–81. — C. 1923. I. 293.) RICHTER.

Marcel Delépine und **Simon Eschenbrenner**, *Untersuchungen über die Äthylen-1,2-sulfide.* Von den bisher bekannten 1,2-Thioäthylenen (vgl. DELÉPINE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 740; C. 1920. III. 877; DELÉPINE u. JAFFEUX, Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 136; C. 1921. I. 830; CALINGAERT, Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 109; C. 1922. III. 125) wurden die chem. Eigenschaften auf Grund der Umwandlungen des Äthylenoxyds untersucht. So führt die Oxydation des Äthylensulfids mit HNO_3 zur *Verb. $SO_3H \cdot C_2H_4 \cdot COOH$* u. höheren Oxydationsprodd., unter denen die *Verb. $SO_3H \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$* charakterisiert wurde. Da die nach kurzer Zeit eintretende Polymerisation des Äthylensulfids nicht einfacher Natur zu sein schien, wurde versucht, zur Aufklärung Zwischenstufen der Polymerisation zu identifizieren. Während dies mit NH_3 , Essigsäure, Pyridin, $AgNO_3$ nicht gelang, führte die Einw. von HCl zur Isolierung von $HS \cdot C_2H_4 \cdot Cl$ u. $HS \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot Cl$. HBr verbindet sich ebenfalls mit Äthylensulfid. Butylensulfid bindet HCl unter B. eines *Chlorbutanthiols*. — Experimentelles. *Äthylensulfid.* Darst. durch Schütteln von Äthylendisulfocyanat u. wss. Na_2S -Lsg. Oxydation erfolgte mit HNO_3 . Zwecks Isolierung der Oxydationsprodd.

(1) $SO_3H \cdot CH_2 \cdot COOH$ u. (2) $SO_3H \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$

wurden diese nach Ausfällung gebildeter H_2SO_4 in das Ba-Salz übergeführt. Ba- u. Na-Salz von (2) sind amorph, sl. in W. und ausfällbar durch A. — Polymerisation durch Essigsäure führt zur B. eines weißen, geruch- u. geschmacklosen Prod., unl. in W., A., Ae., Bzn. Es enthält etwa 1 Mol Essigsäure auf 12 Mol Äthylensulfid. Durch wss. $AgNO_3$ -Lsg. wurde eine gelbe Verb. erhalten, unl. in W., A., Ae. — Aus den beim Eintragen von Äthylensulfid in wss. HCl im 3fachen Überschuß erhaltenen Reaktionsprodd. gelang es, folgende Verb. zu isolieren: Krystalle, F. 67–68°; Krystalle, F. 87–88°; Krystalle, F. 111°, Sublimationspunkt 127°; wahrscheinlich $S(CH_2 \cdot CH_2)_2S$. — *Chloräthanthioäthanthiol*, $HS \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot Cl$, Kp_{20} 120–27°. — β -*Chloräthylmercaptopan*, $HS \cdot C_2H_4 \cdot Cl$, mit Mercaptangeruch, Kp_{18} 43°, Kp_{25} 60°, D_4^0 1,218, D_4^{21} 1,193, n_D^{15} = 1,514, M_D = 24,22 (vgl. BENNETT, Journ. Chem. Soc. London 121, 2139; C. 1923. I, 1416). Durch Jod B. von β, β -*Dichloräthylsulfid*, $S_2(C_2H_4Cl)_2$ (vgl. BENNETT, Journ. Chem. Soc. London 119, 422; C. 1922. III. 306). Durch rauchende HNO_3 B. von *Chloräthansulfosäure*, $Cl \cdot C_2H_4 \cdot SO_3H$. Mit Aceton Kondensation zu *Dichlormercaptopan*, $(CH_2)_2 \cdot C \cdot (S \cdot C_2H_4Cl)_2$, Kp_{23} 52–60° (unter Zers.), daraus durch Oxydation mit $KMnO_4$ *Dichlorsulfonal*, $(CH_2)_2C(SO_2 \cdot C_2H_4 \cdot Cl)_2$, weiße Flitter, F. 68–69°. wl. in k. W., mehr in sd. W., sl. in A., wl. in Ae. Auch aus Thioglycol u. Aceton durch Einw. von HCl-Gas lassen sich Dichlor-mercaptopan u. -sulfonal gewinnen. — β -*Bromäthylmercaptopan*, $Br \cdot C_2H_4 \cdot SH$. Durch tropfenweise Zugabe von Äthylensulfid zu HBr. Dichter als W., unl. in W., l. in A., Ae., Bzn. Kp_{28} 50–51°. Leicht zersetzlich unter Abgabe von HBr zu einer weißen, kautschukähnlichen Masse. — *Chlorbutanthiol*, $C_4H_9Cl \cdot SH$. Aus Butylensulfid u. HCl durch Dest. Unl. in W., l. in org. Lösungsm. Kp_{28} 61°, D 1,07. Entfärbt Jod. Durch Alkalien Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33, 703–11. Paris, Fac. d. Pharm.) NITSCHÉ.

A. Gutbier, *Über eine neue Klasse von Halogenosalzen des Goldes*. Nachstehende Halogenosalze des Goldes, die mit WERNER als Einlagerungsverbb. angesehen werden — für die Äthylendiammoniumverb. der Chlorreihe z. B. mit der Bezeichnung Dichlorodiäthylendiammoniumchloridaurichlorid — gewann Vf. gemeinsam mit H. Zwicker, wenn er statt des gewohnten Überschusses an Tetrahalogenaurisäure das Verhältnis der Komponenten nach der Formel einstellte u. die Rk. sich in Ggw. von genügend HHg abspielen ließ. — Chloroverbb. *Äthylendiammoniumsalz*, $[Cl_2 \cdot Au \cdot (Cl_2H_6N_2 \cdot C_2H_4)_2]Cl$, goldgelbe Blättchen, ll. in wss. HCl, wl. in A, Zers. beim Erwärmen. — *Propylendiammoniumsalz* $[Cl_2 \cdot Au \cdot (Cl_2H_6N_2 \cdot C_3H_7)_2]Cl$, rotgoldene Nadeln, weniger ll. in wss. HCl als obige Verb., wl. in A, Zers. beim Erhitzen. — Bromoverbb. *Äthylendiammoniumsalz* $[Br_2 \cdot Au \cdot (Br_2H_6N_2 \cdot C_2H_4)_2]Br$, dunkelrote Blättchen, ll. in wss. HBr, wl. in A., Zers. beim Erhitzen. — *Propylendiammoniumsalz* $[Br_2 \cdot Au \cdot (Br_2H_6N_2 \cdot C_3H_7)_2]Br$, dunkelrote Täfelchen, in verd. HBr weniger ll. als vorige Verb. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129, 89–92. Stuttgart, Techn. Hochsch.) ZICKERMANN.

L. A. Tschugajew und N. K. Pschenicin, *Untersuchungen über die Komplexverbindungen von Platin*. III. *Über einige Molekularumlagerungen, die in der Reihe der Komplexverbindungen des Platins beobachtet werden*. (II. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 51, 193; C. 1923. III. 731.) Im Gegensatz zu den Umlagerungen in der organ. Chemie sind die Isomerisationen der Komplexverb. wenig untersucht. Sie können in drei Gruppen eingeteilt werden. 1. Depolymerisationen. Beispiele: $[Pd_4NH_3]PdCl_4 \rightarrow [Pd_2NH_3Cl_2]$, $[Pt_4(CH_3)_2S]PtCl_4 \rightarrow 2[Pt_2(CH_3)_2S \cdot Cl_2]$ u. die neuentdeckte Rk. (bei 270°) $[Pt_4NH_3]PtCl_4 \rightarrow [Pt_2NH_3 \cdot Cl_2]$. 2. Strukturisomerisationen. Z. B. die Umwandlung von Isoxanthosalzen in Xanthosalze. 3. Raumisomerisationen. a) von opt.-inakt. Verb., z. B. der Übergang der Violeosalze des Co in die Praseosalze, b) Vorgänge der Racemisierung. — Die Depolymerisationen sollen besonders leicht stattfinden, wenn das Metall im Kation

nicht so zäh die koordinierten Gruppen festhält, wie das Metall des Anions. Als letztes ist Pt gewählt worden, als erstes Ag u. Zn.

[Ag₂NH₃]₂PtCl₄. Beim Zusetzen einer wss. Lsg. von K₂PtCl₄ zur ammoniakal. Lsg. von AgNO₃. Durch W. wird es in [AgNH₃]₂PtCl₄ umgewandelt. Erhitzen zers. das erste Salz nach der Gleichung [Ag₂NH₃]₂PtCl₄ = 2AgCl + PtCl₄·4NH₃, die aber von der NH₃-Entw. u. B. von Magnussalz begleitet wird; bei 150° erscheint auch das Chlorid der zweiten Base REISETZS, welches bei 200° allein mit [Pt·4NH₃]Cl₂ bleibt. Gleichermaßen bildet sich das Chlorid der zweiten Reisetbase nur bei stärkerem Erhitzen des [AgNH₃]₂PtCl₄, dessen Zers. sich nach der Gleichung [AgNH₃]₂PtCl₄ = 2AgCl + PtCl₄·2NH₃ vollzieht. Unter 100° ist das letzte Glied durch das grüne Magnussalz u. [Pt·3NH₃]Cl₂PtCl₄ vertreten. — Die Salze [Ag₂C₂H₅NH₃]₂PtCl₄ u. [AgC₂H₅NH₃]₂PtCl₄ entstehen analog den Aminoverbb., konnten aber nicht rein dargestellt werden. Die Erwärmung (50–60°) verursacht die Zers. nach den Gleichungen: [Ag₂C₂H₅NH₃]₂PtCl₄ = 2AgCl + Pt₄C₂H₅NH₃Cl₂ u. 2[Ag₂C₂H₅NH₃]₂PtCl₄ = 4AgCl + [Pt₄C₂H₅NH₃]₂PtCl₄ + 2C₂H₅NH₃ bezw. 2[AgC₂H₅NH₃]₂PtCl₄ = 4AgCl + [Pt₄C₂H₅NH₃]₂PtCl₄, [AgC₂H₅NH₃]₂PtCl₄ = [Pt₂C₂H₅NH₃]₂Cl₂ + 2AgCl u. [AgC₂H₅NH₃]₂PtCl₄ = Ag₂PtCl₄ + 2C₂H₅NH₃. Die cis-Konfiguration des *Dichlordiäthylaminplatin*s wurde nach KURNAKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 25. 565 [1893]) bewiesen: es gibt mit (NH₃)₂CS die Verb. [Pt₄NH₃CSNH₃]₂Cl₂, die trans-Form dagegen die Verb. [Pt₂C₂H₅NH₃·2NH₃CSNH₃]₂Cl₂ farblos, ll. in W. — [Ag₂NH₃]₂PtCl₆ geht beim Erhitzen in Ag₂PtCl₆ u. 4NH₃ über. — [Zn₄NH₃]₂PtCl₄ gibt bei 111° [Pt₂NH₃]₂Cl₂, [Pt₄NH₃]₂PtCl₄, [Pt₄NH₃]₂Cl₂, ZnCl₂ u. Ammoniak. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 47–62. 1920. Petrograd, Univ.)

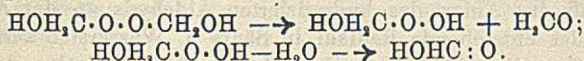
BIKERMAN.

N. N. Jefremow, *Innere Reibung der Systeme Wasser-Bromal und Chloral-Dimethyläthylcarbinol*. In Erweiterung früherer Arbeiten über die Anwendbarkeit der viscosometr. Methode bei Unterss. fl. Systeme (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 329; C. 1913. I. 1814. Ztschr. f. physik. Ch. 85. 401; C. 1914. I. 231) führt Vf. noch 2 weitere Beispiele von Systemen mit irrationalen Maximum an. Im System *Wasser-Bromal* sind die Isothermen der inneren Reibung durch irrationale Maxima gekennzeichnet, die sich mit der Temp. ändern u. auf starke Dissoziation von Bromalhydrat in der fl. Phase hinweisen. Das Schmelzdiagramm deutet auf das Vorhandensein nur einer Verb. zwischen den Komponenten — des normalen Monohydrats. Die Temp. des Siedebeginns von Gemischen Bromal-W. hat ein Minimum bei 35–45% Bromal. Bromalhydrat u. seine Mischungen mit W. u. wasserfreiem Bromal spalten leicht W. ab beim Steigen der Temp., was durch B. zweier Schichten in der homogenen Lsg. erkenntlich ist. Die Eigenschaften des *Chloral-dimethyläthylcarbinolalkoholats* sind analog den Eigenschaften des Chloralhydrat-Chloraläthylalkoholats (l. c.): die Viscositätsisothermen u. die Kurven der Änderung des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung deuten auf Dissoziation in der fl. Phase. Diagramme u. Tabellen vgl. im Original. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 338–71. 1918. Petrograd, Polytechnikum.)

OEHREN.

Heinrich Wieland und August Wiegler, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. V. Zur Oxydation der Aldehyde*. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2353; C. 1922. I. 172). I. CH₃O u. H₂O₂. Vf. untersuchten diese Rk. in verd. wss. Lsg. u. erhielten *Dioxydimethylperoxyd* (*Dimethylolperoxyd*), das identisch war mit dem „Hexaoxymethylentriperoxyd“ von LEGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 602; C. 81. 367; LIEBIGS A. 217. 381; C. 83. 420), das später NEF (LIEBIGS A. 298. 262. 328; C. 98. I. 181. 314) als „Diformaldehydperoxydhydrat“ H₂(HO)C·O·O·C(OH)H₂ angesprochen hat, eine Auffassung, der sich BAEYER und VILIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2485; C. 1900. II. 939) anschließen. Durch Alkalien wird diese Verb. in Übereinstimmung mit der BLANK-FINKENBEINERschen Analysen-

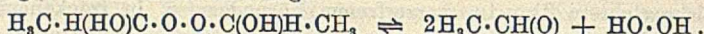
methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153) quantitativ in *Ameisensäure* u. *Wasserstoff* zerlegt. In neutraler oder saurer Lsg. erfolgt in der Hauptsache gleichgerichtete Rk. In wasserfreiem Lösungsm. u. in trockenem Zustand erfolgt der Zerfall genau ebenso, wodurch die Auffassung von BACH u. GENEROSOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3560; C. 1923. I. 404) widerlegt wurde. Der beim Zerfall freiwerdende Wasserstoff ist molekular u. daher reaktionslos; er entfärbt weder Jod, noch hydriert er Methylenblau oder Chinon. Diese Tatsache wird auch dadurch bewiesen, daß die zu erwartende intermolekulare Rk.: $2\text{H}_2(\text{OH})\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{H}_2 \rightarrow 2\text{HC}(\text{O})\text{OH} + 2\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$, die beim Hydroperoxyd vorherrscht: $2\text{HO}\cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}:\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ nicht nachweisbar war. Dabei ist Dioxymethylperoxyd ein kräftiger Wasserstoffacceptor; bei den Dehydrierungen bildet sich *Formaldehyd*: $\text{H}_2(\text{HO})\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{H}_2 \xrightarrow{2\text{H}} 2\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$. Die B. des Aldehyds ist schon durch Schütteln der wss. Lsg. der Verb. mit Zn-Staub nachweisbar. Der Zerfall des Dioxymethylperoxyds wird durch Pd-Schwarz sehr beschleunigt; hier tritt jedoch B. von *Formaldehyd* ein, weil der Wasserstoff durch den Katalysator aktiviert wurde. Auf Grund dieser Tatsachen kommen Vff. zu dem Schluß, daß die austretenden H-Atome sich bereits zum Mol. H_2 vereinigen, ehe das molekulare Kraftfeld überschritten ist. Bei der B. des Peroxyds aus CH_2O u. H_2O_2 wurde keine Wärmetönung gemessen. Die Reaktionswärme der Zerfallsrk. setzt sich daher nur aus der positiven Bildungswärme der Ameisensäure (2×61 Cal.) aus CH_2O und O aus der negativen Zerfallswärme von H_2O_2 in O, und H_2 (-47 Cal.) zusammen: etwa 75 Cal. — Die von WOKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1024; C. 1914. I. 1769) beobachtete Blaufärbung von salzsaurem Benzidin durch CH_2O und H_2O_2 wurde auch von Vff. gefunden, doch halten sie die im Anschluß hieran aufgestellte Modellhypothese für das Ferment Peroxydase für unwahrscheinlich, da die Dehydrierung des Pyrogallols zu Purpurogallin durch $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ nicht beschleunigt wird. — *Dioxymethylperoxyd*, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4$, aus 2 Mol. CH_2O und 1 Mol. H_2O_2 in trockener, äth. Lsg. oder beim Zusammenbringen der Komponenten in 10%ig. wss. Lsg. im Verhältnis 60:34 u. Eindampfen im eisgekühlten Exsiccator im Hochvakuum über H_2SO_4 und festem Alkali, aus Ä. Prismen, F. $62-64^\circ$ (gelinde Zers.), ll. in W. u. A., wl. in k., l. in w. Ä. schwerer in Bzl. u. Cblf. In trockenem Zustande haltbar, dagegen entwickeln die Lsgg. schon bei mäßiger Temp. H_2 . Explodiert beim Erhitzen, wobei HCO_2H auftritt. Vff. stellen in einer Tabelle die Ergebnisse der quantitativen Unters. der Spaltung unter verschiedenen Bedingungen zusammen. In Alkali wird der Zerfall stark beschleunigt, ebenso üben Metalle starke katalytische Wrkg. aus. In neutraler oder saurer Lsg. geht er auch bei einer Temp. von $60-70^\circ$ viel langsamer vor sich. In wss. Lsg. u. bei der Zers. der trockenen Verb. wird mehr HCO_2H gebildet, als dem Verhältnis $\text{H}_2/2\text{HCOOH}$ entspricht; dafür tritt eine äquivalente Menge CH_2O auf. Daher verläuft in diesen Fällen neben der Hauptrk. eine Nebenrk.:



Zusatz von 1 Mol. H_2O_2 steigert die Menge HCOOH , da wiederum Rk. mit gebildetem H_2CO eintritt. In saurer Lsg. wird das angegebene Verhältnis 1:2 ($\text{CH}_2:\text{HCO}_2\text{H}$) weit mehr erreicht, weshalb Vff. annehmen, daß die H_2 liefernde Rk. gegenüber der partiellen Hydrolyse beschleunigt wird.

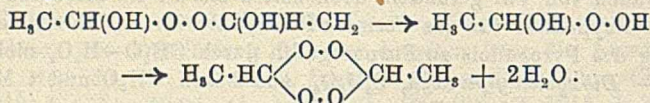
II. CH_2CHO u. H_2O_2 . Bei Einw. dieser beiden Verb. aufeinander wird ebenfalls ein acetalartiges Anlagerungsprod. gebildet, das jedoch unbeständiger ist als das Formaldehydderiv. Das aus äth. Lsg. der beiden Komponenten isolierte Rk.-Prod. war das sekundäre Peroxyd $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}(\text{HO})\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{H}\cdot\text{CH}_3$. Die wss. Lsg. der beiden Stoffe (Verhältnis 2:1) zeigt sowohl die Rk. des Aldehyds (fuchsin-schweiflige

Säure), wie auch die des H_2O_2 (Permanganat, Titanschwefelsäure), da die Verb. einer geringen Dissoziation unterliegt:



Durch überschüssigen Aldehyd wird H_2O_2 fast vollständig gebunden. Durch Erwärmen der wss. Lsg. wird kein Wasserstoff entwickelt, sondern es findet je zur Hälfte Zerfall 1. in *Aldehyd* (2 Mol.) u. H_2O_2 (1 Mol.) u. 2. in *Aldehyd*, *Essigsäure* und W. statt.

Die beim Peroxyd des Formaldehyds erläuterte Nebenreakt. ist hier Hauptreakt. Bei Titration mit n/10-Lauge wurde mit [fast gleichem Umsatz Essigsäure und Sauerstoff gebildet. Auch bei Einw. von starkem Alkali war kein H_2 nachzuweisen, aber in geringer Menge Ameisensäure und CO_2 , was mit der Angabe von HEIMROD u. LEVENE (Biochem. Ztschr. 29. 31; C. 1911. I. 203) im Einklang steht. Mit überschüssiger starker Lauge (2-n) tritt restloser Zerfall nach 2. ein. — Die von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2485; C. 1900. II. 939) dargestellte Chloralverb. $Cl_3CH(OH)C \cdot O \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ zerfällt immer in Chloralhydrat u. H_2O_2 . Analoges Zerfall erleidet das gleichartig gebaute Prod. aus Benzaldehyd u. H_2O_2 . — *Dioxyäthylperoxyd*, $C_4H_{10}O_4$, aus 60 ccm einer trockenen 3% ig. äth. H_2O_2 -Lsg. u. 5 g frisch dest. Acetaldehyd durch eintägiges Stehen u. Eindunsten im Vakuum, Öl, vom an Paraldehyd erinnernden Geruch, ll. in W., Ä. u. Alkoholen. Macht aus angesäuerter KJ-Lsg. J frei, dehydriert Hydrochinon zu Chinon, H_2SO_3 zu H_2SO_4 , wobei *Acetaldehyd* gebildet wird. Mineralsäure spaltet sofort in Aldehyd u. H_2O_2 . Detoniert beim Erhitzen, was auf B. von sehr sensiblem *Diäthylidendiperoxyd* zurückzuführen ist:



Letzteres bildet sich schon aus Dioxyäthylperoxyd bei achttägigem Stehen im Vakuum, zähes Harz, unl. in W. — Vff. stellten fest, daß das *Autoxydationsprod. des Diäthyläthers*, dem CLEVER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1107; C. 1923. I. 646) die Konst. eines Ätherperoxyds $C_2H_5 \cdot O \cdot CH(O \cdot OH) \cdot CH_3$ zuschrieb, mit dem *Dioxyäthylperoxyd* identisch ist. Das 1. Stadium der Rk. zwischen O u. Ä. sehen Vff. in der Dehydrierung des letzteren unter B. von H_2O_2 u. Vinyläthyläther:



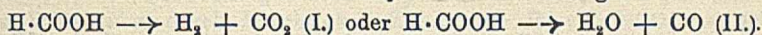
Dieser Äther zerfällt in Acetaldehyd u. A., wodurch die Bildungsmöglichkeit von Dioxyäthylperoxyd gegeben ist.

Zur direkten Oxydation der Aldehyde. E. MÜLLER (LIEBIGS Ann. 420. 241; C. 1920. III. 765) leitet aus elektrochem. Oxydationen von Aldehyden die Theorie ab, daß das Anion des hydratisierten Aldehyds an der Anode entladen werde, u. daß das entstehende Radikal in Säure u. Wasserstoff zerfalle („Dehydroxydation“). Vff. stellen eine Analogie zwischen der Oxydation des CH_2O bzw. dem Zerfall des Dioxymethylperoxyds u. der unpaarigen Dehydrierung des Aldehyds zu den gleichen Prodd. fest. Auch bei der MÜLLERSchen Dehydrierung gelangt nur ein Äquivalent des Dehydrierungsmittels in die Rk.-Zone des Aldehydhydratmol. u. veranlaßt eine unpaarige Dehydrierung unter Wegnahme von einem H-Atom, im Falle des CH_2O , also B. von halb molekularem Dioxymethylperoxyd, des Radikals, das durch Polymerisation in Dioxymethylperoxyd übergeht: $2H_2C(OH)O \rightarrow H_3C(OH)O \cdot O \cdot (HO)CH_2$. Doch nimmt der Zerfall dieser Substanz nicht den Weg über die Dissoziation in die freien Radikale, wodurch auch B. von atomarem H eintreten müßte. Vff. glauben daher, daß bei der direkten Oxydation

des Formaldehyds Dioxymethylperoxyd als Zwischenprod. entsteht. Das Abfangen des letzteren ist jedoch nicht gelungen, was Vff. auf die Leichtigkeit der Zers. dieser Verb. unter den Versuchsbedingungen in Ggw. von Ag oder Cu zurückführen. — Beim Acetaldehyd trifft die Regel von HEIMROD u. LEVENE, nach der die Wasserstoffentw. an das intermediäre Auftreten von Formaldehyd gebunden sein soll, nicht zu. Bei der Dehydrierung des Acetaldehyds in 2-n alkal. Lsg. mit Ag_2O betrug die gebildete Menge Ameisensäure nur 2–3% vom Äquivalent des entwickelten H_2 , dagegen war hauptsächlich Essigsäure vorhanden. Vff. sind bei der mit Wasserstoffentw. verbundenen Oxydation auch hier von der primären B. des Dioxyäthylperoxyds überzeugt, dessen Zers. in alkal. Lsg. in Ggw. von Ag reichliche Mengen H_2 liefert, während sonst unter allen Bedingungen dieses Gas nicht auftritt. Pd-Schwarz wirkt wie Ag schon in neutraler Lsg. Vff. führen daher den Mechanismus der unpaarigen Dehydrierung auf primäre B. der Dialkylperoxyde zurück. (LIEBIG'S ANN. 431. 301–322. Freiburg, Univ.)

BOCK.

Cyril Norman Hinshelwood und Bryan Topley, *Die Aktivierungsenergie in heterogenen Gasreaktionen und ihre Beziehung zur thermischen Zersetzung des Ameisensäuredampfes*. (Vgl. HINSHELWOOD, HARTLEY u. TOPLEY, Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 575; C. 1922. III. 664.) Vff. studieren den Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme u. Reaktionsgeschwindigkeit für die therm. Zers. der Ameisensäure. Die Zers. verläuft für verschiedene Katalysatoren entweder gemäß:



Als Katalysatoren untersuchen Vff. Rh, Au u. Pd als Beispiele für (I.) u. TiO_2 als Beispiel für (II.). Die apparative Anordnung entspricht annähernd der von TINGEY u. HINSHELWOOD (Journ. Chem. Soc. London 121. 1668; C. 1923. III. 660) benutzten. Aus den experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit k ergeben sich die Aktivierungsenergien aus der Gleichung

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Für die Zers. an Ra wird $E_{CO_2} = 25400$ cal (Temp. 154–186°), an Au. 23500 cal (Temp. 140–185°). Pd gibt, besonders bei den höheren Temp. (180°) außerordentliche Unterschiede in der an sich sehr beträchtlichen Aktivität. Für Pd, welches sorgfältig mit $CrO_3 + H_2SO_4$ gereinigt war, wird E_{CO_2} in Mittel 39000 cal (Temp. 140–180°), während der E_{CO} -Wert nach Behandlung des Pd mit H_2 auf 33000 cal (Temp. 140–212°) im Mittel sinkt. Die Zers. an TiO_2 als Katalysator ergibt für Temp. von 138–185° $E_{CO} = 29000$. Vff. stellen die neuen sowie die früher ermittelten E_{CO} -Werte zusammen u. versuchen die wenig befriedigende Zusammengehörigkeit mit der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeit auf verschiedene Weise zu deuten. Das von der Katalysatoroberfläche adsorbierte Lager überschreitet nicht molekulare Dicke, so daß Vff. LANGMUIRS Theorie für den Fall der $HCOOH$ -Zers. in Ggw. von Katalysatoren für bestätigt halten. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1014–1025. Oxford.)

LINDNER.

B. K. Mereshkowsky, *Die Einwirkung von Kaliumacetat auf aliphatische Bromide als Methode zur Konstitutionsbestimmung*. I. Vf. erhielt durch Einw. von K-Acetat in essigsaurer Lsg. $(CH_3)_2C:CH_2$ aus $(CH_3)_2CBr \cdot CH_3$, $CH_2:(CH_3)C \cdot C(CH_3):CH_2$ aus $(CH_3)_2CBr \cdot CBr \cdot C(CH_3)_2$, $CH_2:CH:CHBr$ und $CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCH_3$ aus $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, $CH_2:CBR \cdot CH_2 \cdot COCOCH_3$ und $CH_3(OCOCCH_3) \cdot CH(OCOCCH_3) \cdot CH_3(OCOCCH_3)$ aus $CH_3Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, $CH_2 \cdot CBr:CHBr$ und $CH_2 \cdot CH:CBR_2$ aus $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$, $CH_2 \cdot CBr:CHBr$ aus $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$ und $CH_3(CH_2OCOCCH_3) \cdot C:CBR_2$ aus $CH_3(CH_2Br) \cdot CBr \cdot CHBr_2$. Diese Ergebnisse im Verein mit den von anderen Forschern erhaltenen veranlassen Vf. zur Feststellung folgender Regeln: I. Monobromide. Vom primären und sekundären C-Atom er-

folgt Abspaltung von Br nur unter B. von Essigestern, vom tertiären unter B. ungesätt. KW-stoffe; das H-Atom wird vom wasserstoffärmsten C-Atom genommen. II. Dibromide. Aus diprimären entstehen Ester des entsprechenden Glykols, aus diskundären und primär-sekundären ungesätt. Monobromid (über 50%). (Br bleibt am primären C-Atom) und Glykoldiacetat (unter 25%). Zweifach tertiäre geben doppelt ungesätt. KW-stoffe. Bei Nachbarstellung der Br-Atome tritt als Zwischenprod. B. der Ester des ungesätt. Alkohols ein. III. Tribromide. Diprimär-sekundäre bilden unter Abspaltung von Br vom primären C-Atom ungesätt. Bromester $\text{CH}_2:\text{CBr}\dots\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$. Gleiche Prodd. geben diprimär-tertiäre, doch bleibt das 3. Br-Atom am primären C-Atom, $\text{CHBr}:\text{C}<$. Aus diskundär-primären entstehen nur ungesätt. 1,2-Dibromide. Tribromide mit 2 Br-Atomen am primären C-Atom und einem am tertiären (sekundären) geben ungesätt. Dibromide, $\text{CBr}_2:\text{C}<$ (Gemisch ungesätt. Dibromide, hauptsächlich 1,2-Dibromide $\text{CHBr}:\text{CBr}$ neben $\text{CBr}_2:\text{CH}$). IV. Tetrabromide reagieren wie Di- und Tribromide. Bromide mit Br an der Doppelbindung treten nicht in Rk. Die Doppelbindung wird bei Abspaltung von HBr aus 1,2-Dibromid nach dem bromierten C-Atom hin verlegt. Liegt keine Nachbarstellung der Br-Atome vor, so reagieren sie wie Mono- und Dibromide. Vf. schließt aus dem Verlauf der Rk. zwischen den Bromiden und K-Acetat auf primäre B. von Essigsäureester: $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}:\text{CH}_3$. — Bei Aufklärung der Konst. empfiehlt Vf. Verseifung der Ester.

Experimentelles. Allgemeine Ausführung der Acetatmethode: Mischung von $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$ Mol. Bromid und frisch geschmolzenem K-Acetat ($\frac{1}{2}$ Mol. auf jedes Br-Atom) wird mit soviel ccm Eg. gekocht, als g K-Acetat angewandt wurden. Ende der Rk. bei Klarwerden der Lsg. nach Absetzen des KBr. Bei B. von Estern wird nach Zusatz von W. mit Ä. aufgenommen. Verseifung der Ester mit 20%ig. wss. KOH. Wegen der Flüchtigkeit der Bromide wie der Ester mit Eg. wird die Fraktion von 100—125° mit W. ausgefällt. 2-Bromisobutan, durch Einleiten von Isobutylen in konz. HBr; daraus durch Acetatmethode und Einw. von Br *Isobutylbromid*, Kp. 148—149°, D_4^{20} 1,7587. — *Tetramethyläthylbromid*, nach THEILE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 455 [1892]), doch wurde das Pinakon 4 Tage lang mit HBr geschüttelt; daraus durch Acetatmethode ein Öl, das 2 Fraktionen bei Dest. gab: 1. bei 68—72° u. 2. bei 130—160°. Erstere gab in äth. Lsg. durch Einw. von Br das *Tetrabromid des 2,3-Dimethylbutadiens* $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$, aus Bzl. + Ig. Krystalle, F. 138—139°, letztere hatte nach einigen Destst. den Kp. 140—150° und enthält nach Ansicht des Vf. den ungesätt. Essigsäureester von MARIUZA-CHUPOTSKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 21. 433; C. 90. I. 519). — Ester $\text{CH}_2:\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{OOCCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, Kp.₁₀₀ 103,5°, Kp.₇₅₅ 163°, D_4^0 1,48908, D_4^{20} 1,45682, $n_D^{20} = 1,465046$, $n_B^{20} = 1,474382$, $n_Y^{20} = 1,481248$, $n_D^{20} = 1,466694$, Mol.-Refr. 34,07. Wurde mit dem aus dem Dibromid $\text{CH}_2:\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ und K-Acetat gewonnenen Ester verglichen, welch letzterer fast gleiche Konstanten hatte. — 1,1,2-Tribrompropan $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, nach REBOUL (Ann. Chim. et Phys. [5] 14. 479 [1875]), Kp.₃₀ 89,2°, $D_4^0 = 2,39384$, D_4^{20} 2,35484, $n_D^{20} = 1,57016$, $n_B^{20} = 1,58470$, $n_Y^{20} = 1,593719$, $n_D^{20} = 1,573983$, Mol.-Refr. 39,347; daraus nach Acetatmethode *Dibrompropylen* $\text{CH}_2\cdot\text{CBr}:\text{CHBr} = \text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$, Kp.₇₅₀ 129—130°, D_4^{20} 2,04558, D_4^{20} 2,00768, $n_D^{20} = 1,52618$, $n_B^{20} = 1,53987$, $n_Y^{20} = 1,549323$, $n_D^{20} = 1,529992$, Mol.-Refr. 30,751; wird durch Feuchtigkeit rasch zersetzt; ist identisch mit dem Dipropylen, das aus 1,2,2-Tribrompropan gewonnen wurde, wodurch seine Konst. feststeht. *Dibrompropylen*, von wahrscheinlicher Formel $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CBr}_2$, wurde nur in geringer Menge aus 1,1,2-Tribrompropan erhalten, Kp. 123—126°. — 1,2,2-Tribrompropan, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, analog der Methode von REBOUL aus Dibrompropan, Kp. 112—116°, durch Kochen mit alkoh. Kali und Behandlung des entstandenen β -Brompropylens, Kp. 48—50°, in Chlf.-Lsg. mit Br,

Kp.₂₀ 80,6°, D₄²⁰ 2,33690, D₄²⁰ 2,29854, n_D²⁰ = 1,56247, n_B²⁰ = 1,577794, n_γ²⁰ = 1,585556, n_D²⁰ = 1,566963, Mol.-Refr. 39,905. — Die vom Vf. (LIEBIGS Ann. 431. 128; C. 1923. III. 193) angegebenen Konstanten vom Essigester C₈H₈O₂Br₂ aus 1,1,2,3-Tetrabromisobutan wurden für reine Substanz gefunden: D₄²⁰ 1,77845, D₄²⁰ 1,75001, n_D²⁰ = 1,513898, n_B²⁰ = 1,527015, n_γ²⁰ = 1,535509, n_D²⁰ = 1,517607, Mol.-Refr. 46,925 und für den durch Verseifung hieraus gewonnenen Alkohol CH₃·(OH)₂C: CBr₂ = C₄H₈OBr₂, F. 31°, D₄²⁰ 2,02099, D₄²⁰ 1,99193, n_D²⁰ = 1,556423, n_B²⁰ = 1,571956, n_γ²⁰ = 1,580662, n_D²⁰ = 1,560942, Mol.-Refr. 37,39. (LIEBIGS Ann. 431. 231—242. Berlin-Steglitz) BOCK.

A. C. Vournazos, *Über die Wismutbromacetate, gemischte metallorganische Verbindungen*. Während die Halogenverb. der Elemente der Arsengruppe mit organ. Säuren meist nicht isolierbare Komplexverb. bilden, liefern sie mit den Salzen organ. Säuren viel stabilere Komplexe. Die speziell untersuchten Verb. des BiBr₃ entsprechen dem Säuretypus (BiBr₃CH₃COO)/H'. Sie sind durch W. leicht zersetzbar. Als bestes Lösungsm. für BiBr₃ hat sich neben Amylalkohol, Essigester, Paraldehyd u. Aceton Eg. erwiesen. — *Wismutbromacetat des Ammoniums* (BiBr₃CH₃COO)NH₄ (mit fünfwertigem Bi). Aus den 10% ig. h. Lsgg. von BiBr₃-Lsg. u. Ammonacetat in Eg. — Gelbe hexagonale Tafeln, wl. in Amylalkohol u. Essigsäure. — K-Salz, (BiBr₃CH₃COO)K. — Gelbe Tafeln, leicht zersetzbar durch W. und A. — Na-Salz (BiBr₃CH₃COO)Na. Schwach gelbliche Krystalle, isomorph dem K-Salz. Bei längerem Erhitzen u. durch Feuchtigkeit Zers. unter B. von Bi₂O₃. — Li-Salz, (BiBr₃CH₃COO)Li. Gelblicher, pulveriger Nd. — *Wismutbromacetat des Methylamins*. BiBr₃CH₃COOHCH₃NH₂. Aus BiBr₃ in Eg. u. Methylaminacetat in Eg. Gelbe, prismat. Krystalle. — *Wismutbromacetat des Äthylamins*, BiBr₃CH₃COOHC₂H₅NH₂. Gelbe Nadeln. — *Wismutbromacetat des Anilins*, BiBr₃CH₃COOHC₆H₅NH₂. Strohgelbe, hexagonale Tafeln. — *Wismutbromacetat des o-Toluidins*, BiBr₃CH₃COOHCH₂C₆H₄NH₂. Gelbliche Prismen. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 33. 699—702.) NITSCHÉ.

G. E. Timofejew und W. A. Krawkow, *Über Reaktionen zwischen Amylen und Trichloressigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln*. (Zweite Mitteilung.) Im Anschluß an frühere Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 838; C. 1916. I. 1015) über Einw. von verschiedenen Lösungsmm. auf Rk. CCl₃COOH + C₅H₁₀ ⇌ CCl₃COOC₅H₁₁, bei denen sich die Verschiedenheit des Einflusses von O-haltigen u. O-freien Verb. herausgestellt hatte, haben Vf. die Einw. auf diese Rk. von N-haltigen und O-freien Körpern mit bas. Charakter untersucht. Als indifferentes Lösungsm. wurde Bzl. in Ggw. von *Dimethylanilin*, *Pyridin* u. *Diphenylamin* verwendet. Verss. mit Dimethylanilin. Es wurden äquimolekulare Mengen von CCl₃COOH u. Amylen genommen u. dieselbe Versuchsordnung wie bei früherer Arbeit (l. c.) gewählt. Bei Ggw. von ca. 1% Dimethylanilin erfolgt keine erhebliche Zers. der Säure, bei größeren Mengen ist die Zers. beträchtlich. Die Resultate sind aus dem im Original befindlichen Diagramm ersichtlich. Bei beiden Temp. (25° u. 50°) erfolgt schon durch geringe Mengen Dimethylanilin eine starke Abnahme der Reaktionsgrenze, ähnlich wie bei O-haltigen Körpern. Beide Temperaturkurven haben das Bestreben, sich zu schneiden, infolge der Zersetzbarkeit konnte dieser Punkt nicht bestimmt werden. — Abweichungen von den vorigen Verss. zeigte die Unters. mit Diphenylamin, welches den sauerstoffhaltigen Verb. viel näher kommt. Die beiden Temperaturkurven fallen viel langsamer als bei Pyridin u. Dimethylanilin u. zeigen keine Tendenz, sich zu schneiden. Die Differenz zwischen seinen beiden Kurven entspricht 11% u. ist gleich den beiden Esterifizierungsgrenzen in reinem Bzl. Folglich bindet Diphenylamin bei beiden Versuchstemp. gleiche Säuremengen, u. diese Komplexverb. ist bei 25° u. 50° beständig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 985—993. 1916. Charkow.) OEHRN.

Marcel Delépine, *Über cis- und trans-Iridodichlorodioxalate. Optische Spaltung des cis-Kaliumsalzes.* Für die Konfigurationsbest. des Dipyridintetrachloriridiums (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1211; C. 1923. III. 307) sollte ursprünglich *Kaliumdichlorodioxaloiridiat* $K_2[IrCl_2(C_2O_4)_2]$ dienen, das nach VÉZES und DUFFOUR (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 869; C. 1909. II. 1629) bereitet wurde. Es läßt sich durch Strychnin in die akt. Formen spalten u. ist daher die cis-Verb.; das schwerer l. Strychninsalz entspricht der l-Form. $[\alpha]_D = \pm 23,8^\circ$, verändert sich bei Zimmertemp. auch nach Jahren nicht, verschwindet bei anhaltendem Erhitzen auf 130° . Die akt. Salze unterscheiden sich von der Racemform durch größere Löslichkeit u. derbere Formen, enthalten $3H_2O$, die bei 100° abgegeben werden, und kristallisieren rhombisch. Außer der cis-Form erhält man stets, bei 10 Min. langem Erhitzen auf 130° zu 12–15%, die trans-Form und eine sll. amorphe Verb. $K_7Ir_3Cl_4(C_2O_4)_8$. Die cis-Verb. liefert bei 1-std. Erhitzen auf 130° 10–15% trans-Verb. u. amorphes Prod.; die trans-Verb. geht bei mehrstd. Erhitzen auf 130° in Lsg. wieder in die cis-Form über. Die trans-Form bildet große rote Krystalle, bald monokline Nadeln, bald triklone Prismen, beide mit $4H_2O$, die schon unter 100° abgegeben werden; eine monokline Form mit $5H_2O$ entsteht gegen 0° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1408–11. 1922.) RICHTER.

René Dubrisay, *Über die teilweise Mischbarkeit von Flüssigkeitsgemischen. Anwendung auf die Untersuchung von Reaktionen zwischen gelösten Verbindungen.* Im wesentlichen Zusammenfassung früherer Arbeiten (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 354; C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1582. 171. 670. 172. 1658. 175. 762; C. 1920. II. 27. IV. 498. 1921. II. 209. 1922. I. 1226. 1923. I. 402). Nachzutragen ist folgendes. Die Neutralisation von H_3PO_4 ergab eine Kurve mit 2 Knickpunkten. Die Neutralisation von $NaHCO_3$ ließ sich unter Verwendung eines Gemisches von A., Amylalkohol u. Propylalkohol verfolgen. *Bernsteinsäure u. Weinsäure* geben bei der Neutralisation je 2 Knickpunkte. Das Verh. von Doppelsalzen wurde an folgenden Systemen geprüft: $Na_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$, $Na_2SO_4-K_2SO_4$, $Na_2SO_4-MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4-MgSO_4$, $K_2SO_4-MgSO_4$, $ZnSO_4-(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4-K_2SO_4$, $K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3$, $Li_2SO_4-Al_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4-Al_2(SO_4)_3$, $Na_2SO_4-Al_2(SO_4)_3$. Die Resultate deuten darauf hin, daß die Alaune auch in Lsg. existenzfähig sind. Die Unters. des Systems *Borsäure-Weinsäure* führt zur Annahme einer leicht dissoziierenden Doppelverb. (Ann. de Chimie [9] 17. 222–56. 1922.) RICHTER.

John Gwilliam Maltby, *Optische Drehung der Zucker. I. Die Aldoheptosen und Aldopentosen.* Die Differenz zwischen den Molekularrotationen der α - u. β -Formen der *Aldosen* ist nach HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 66; C. 1909. I. 643) konstant; das Verhältnis der α -Formen zu den β -Formen im Gleichgewichtsgemisch ist 1:2. Infolgedessen läßt sich die Rotationsdifferenz aus der Rotation des Gleichgewichtsgemisches berechnen. Werden diese Werte graph. unter Benutzung der Klassifizierung von ROSANOFF (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 114; C. 1906. I. 1003) dargestellt, so zeigt sich (Figur im Original), daß die Differenz zwischen den Mittelwerten der Drehung der α - und β -Formen $[(\alpha + \beta)/2]$ für epimere Zucker konstant ist, u. daß zwischen Pentosen u. Hexosen ähnlicher Konfiguration (die sich nur bzgl. der Atomgruppe 2 unterscheiden) kein Unterschied besteht. Bei der *Mannose*, *Idose* u. *Xylose* ist der $(\alpha + \beta)/2$ -Wert negativ oder gleich 0, in allen anderen Fällen positiv. Hierauf läßt sich eine neue Methode zur Klassifizierung der Zucker gründen, über die Einzelheiten an Hand der Figur u. Tabellen des Originals einzusehen sind. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2608–12. 1922. Nottingham.) BUGGE.

H. Blaszkowska, *Über die spezifische Wärme der gemischten wässrigen Lösungen von Natriumchlorid und Rohrzucker.* Vf. will das Gesetz von DOROSZEWSKI (vgl.

Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 550; C. 1923. III. 517) für die *spezif. Wärme* der gemischten Lsg. von *NaCl* und *Rohrzucker* in *W.* prüfen. Zur Best. dient die elektr. Meßmethode, die durch Heizen der Fl. im Calorimeter mittels eines Stromes bestimmter Intensität während einer bestimmten Zeit ausgeführt wird. Die Stromzuführung geschieht mittels Constantendraht. Vf. bestimmt zunächst die *DD.* u. die *spezif. Wärmen* der wss. Einzellsgg. in Konz. von je 1 Mol gel. Substanz auf 25, 50, 100, 200 Mol *W.* Die gemischten Lsgg. werden so eingestellt, daß die Summe der Grammoll. der gel. Stoffe $n_1 + n_2 = 1$ ist. Die gewählten Konz. für n_1 sind 0,75, 0,5, 0,25 Mol, für *W.* 25–200 Mol. Die Genauigkeit der Messungen beträgt $\pm 0,06\%$. Die Übereinstimmung mit dem Gesetz von DOROSZEWSKI ist vollkommen, die experimentell gefundenen Ergebnisse der spezif. Wärme weichen von der berechneten im Mittel um $\pm 0,12\%$ ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 33. 562–71. Warschau.)

LINDNER.

Jocelyn Patterson, *Über die Anwesenheit von Mannan im pflanzlichen Elfenbein.* Das pflanzliche Elfenbein (Steinnuß) aus dem Samen der Taguapalme enthält Mannose in Form polysaccharidartiger Kondensationsprodd., aus denen bei der Hydrolyse die einfache Hexose entsteht. Im Gegensatz zu PRINGSHEIM u. SEIFERT (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 205; C. 1923. I. 407), die eine Hemicellulosemodifikation des Mannans darstellen, isoliert Vf. ein *Mannan* in Form von *Mannocellulose*. Steinnußmehl wird mit 10% ig. NaOH von N-haltigen u. Harzsubstanzen befreit, der Rückstand in sd. 20% ig. NaOH gel., die Lsg. vom unveränderten Mehl filtriert u. mit $\frac{1}{5}$ des Vol. A. ein NaOH-Polysaccharidkomplex als gelatinöser Nd. gefällt. Nach Filtrieren u. Waschen mit A. wird der Nd. in *W.* gel. u. das Polysaccharid durch verd. Essigsäure gefällt. Der unveränderte Rückstand der ersten Extraktion wird abermals bis achtmal mit 20% ig. NaOH extrahiert u. weiter verarbeitet. Die Ausbeute an reinem *Mannan* von der Zus. $C_6H_{10}O_6$ beträgt 8–10% des trocknen Mehles. Die Hydrolyse des Prod. mit verd. H_2SO_4 nach der von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 470; C. 1918. I. 183) angegebenen Methode liefert einen zähen gelben Sirup, der nicht krystallisiert. $[\alpha]_D$ in *W.* + 3,9°. Mit Anilin entsteht durch Kondensation (vgl. IRVINE u. MC NICOLL, Journ. Chem. Soc. London 97. 1449; C. 1910. II. 792) krystallisiertes *Mannoseanilid*, F. 181°. Hydrolyse des Polysaccharids mit verd. HCl liefert einen Sirup mit $[\alpha]_D = + 10^\circ$, der in harte Krystalle übergeht. Nach dem Waschen mit Eg. bleibt *Mannose* in weißen Krystallen, F. 131–133°, zurück. Der erschöpfte Rückstand der Mannandarst. wird ebenfalls hydrolysiert. Der entstehende Sirup reduziert stark Fehlingsche Lsg. Durch Kondensation mit Anilin entsteht etwas *Mannoseanilid* entsprechend 16% Mannose in dem Sirup. — *Mannantriacetat*, $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_3$, aus Mannan mit einem Gemisch von Essigsäure u. Essigsäureanhydrid + SO_2Cl_2 . Amorphes Pulver, F. 128–145°, $[\alpha]_D$ in Chlf. — 3,0°. Wird mittels methylalkoh. HCl am Rückflußkühler zu *Methylmannosid*, $C_6H_{11}O_6(O \cdot CH_3)$, hydrolysiert. Schnell krystallisierender Sirup. $[\alpha]_D$ in *W.* + 68,6°, F. 189°, Ausbeute 95%. Methylmannosid entsteht auch aus Mannan durch Erhitzen mit methylalkoh. HCl. Durch Methylierung einer Mannanlsg. in 40% ig. NaOH nach dem Verf. von IRVINE u. STEELE (Journ. Chem. Soc. London 117. 1474; C. 1921. I. 728) u. dreifache Wiederholung der Methylierung entsteht ein in Chlf. l. Prod., welches bei weiterer Methylierung schließlich ein *Trimethylmannan* mit 42,6% Methoxyl liefert. Die Hydrolyse des Trimethylmannans mit methylalkoh. HCl bleibt unvollständig u. kann mit 8% ig. wss. HCl vollendet werden. Nach dem Neutralisieren mit Pb-Carbonat u. Verdampfen des Filtrates im Vakuum zur Trockne hinterbleibt ein Rückstand, dem mit Chlf. *Trimethylmannose*, $C_6H_9O_6(OCH_3)_3$, entzogen wird. Gelber Sirup; n_D 1,4780; $[\alpha]_D$ in *W.* — 5,8°. Ein Gemisch von Tetramethylmannose mit Dimethylmannose liegt nicht vor. Durch Kondensation mit $CH_3OH + HCl$ entsteht *Trimethyl-methylmannosid*, welches durch Methylierung

mittels $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{I}$ in kristallisiertes *Tetramethyl-methylmannosid* übergeführt wird. $K_{p,0.4}$ 105–108°, F. 37–38°; n_D 1,4465.

Vf. hält Mannan für eine Polyanhydromannose von der Zus. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$. x ist sehr groß. Aus der B. der Trimethylmannose folgt, daß jedes Hexosemol. bei der B. des Polysaccharids zwei OH-Gruppen verliert u. drei OH-Gruppen für die Methylierung frei läßt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1139–49. St. Andreas Univ.) LI.

O. L. Sponsler, *Struktureinheiten der Stärke, bestimmt mit der Röntgenstrahlenkristallmethode*. Die Methode besteht darin, daß der Winkel gemessen wird, in dem Röntgenstrahlen von einem Kristall reflektiert werden, woraus der Abstand zwischen den Atomebenen berechnet werden kann, die die Reflexion verursacht haben. Die Ggw. von Linien auf den Negativen zeigt eine regelmäßige Anordnung der Atomebenen an; sie stimmen völlig mit solchen überein, die von einem Gitter des tetragonalen Systems erzeugt werden. Die Gittereinheit entspricht einem Raum, der dem Vol. der Stärkegruppe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ gleichkommt. Wahrscheinlich bestehen primäre u. sekundäre Ebenen; die Wirkg. der sekundären auf die primären ist wohl für die Dichteunterschiede der erhaltenen Linien verantwortlich. Das Stärkekorn dürfte aus konzent. Schichten gebaut sein. Ein von den Vf. gebautes Modell erfüllt die Bedingungen, die zur Wiedergabe der erhaltenen Reflexionen notwendig sind. (Journ. Gen. Physiol. 5. 757–75. Los Angeles [Cal.] WOLFF.

W. Biedermann, *Die Salzhydrolyse der Stärke. II.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. 135. 282; C. 1923. III. 663.) Vf. vergleicht die Salzhydrolyse mit dem fermentativen Abbau der Stärke durch hochverd. Speichelamylase, mit dem Ergebnis, daß beide Vorgänge die gleichen Eigentümlichkeiten zeigen. Lediglich im Wirkungsgrad unterscheiden sich die beiden Agentien. Auf Grund seiner Betrachtungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß beide Vorgänge wesensgleich sind, und daß bei der fermentativen Spaltung der Stärke die organ. Substanz des Fermentes lediglich im Sinne einer hochgradigen katalyt. Beschleunigung der Salzhydrolyse wirkt. (Biochem. Ztschr. 137. 35–52. Jena, Physiol. Inst.) OHLE.

P. Karrer und B. Joos, *Polysaccharide. XVIII. Das Lichenin* (XVII. vgl. KARRER u. SMIRNOEF, Helv. chim. Acta. 5. 832; C. 1923. I. 604). Das Lichenin des isländischen Moses, *Cetraria islandica*, liefert bei der Acetolyse mit Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 bei 120° *Octaacetylcellulose* etwa in derselben Ausbeute wie Cellulose. In der gleichen Weise wie die Cellulose läßt es sich in ein *Triacetyllichenin* überführen, das in A. u. in Aceton fast unl., in Chlf., besonders auf Zusatz einiger % A. ll. ist. $[\alpha]_D^{19} = -23,86^\circ$ (in Chlf., das 10% CH_3OH enthält). Aus Licheninacetat lassen sich sehr gute Filme herstellen. Bei der Einw. von PBr_5 auf Licheninacetat entsteht in geringer Menge *Aceto-1,6-dibromglucose*. Lichenin gibt mit Acetylbromid bei 40° *Acetobromcellulose*. Im allgemeinen ähnelt also das Lichenin in seinem chem. Verh. sehr der Cellulose. (Biochem. Ztschr. 136. 537–41. Zürich, Univ.) OHLE.

A. Angeli, *Über die Reaktionen gewisser aromatischer Verbindungen*. Die von Vf. schon früher (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 341; C. 1922. III. 40) geäußerte Anschauung, daß in o- oder p-Stellung disubstituierte *Benzol*-abkömmlinge oder die entsprechenden Deriv. polynucleärer Ringsysteme ebenso reagieren wie solche Verb., in denen die Substituenten direkt, also ohne Zwischenschaltung der Ringssysteme, miteinander verbunden sind, wird an zahlreichen Beispielen aus der Literatur weiter dargelegt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 481–89. 1922.) OHLE.

Gregg Dougherty und Hugh S. Taylor, *Untersuchungen über die Anlagerung von Wasserstoff an Benzol*. Folgende mit fein verteiltem Ni katalysierte Rk. verläuft durchaus nicht gemäß der stöchiometr. Gleichung $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$; vielmehr ist ihre Geschwindigkeit durch die Verteilung der reagierenden Stoffe zwischen

dem Katalysator und der Gasphase bedingt. Auch die Berechnung der scheinbaren Gleichgewichte in der Gasphase bei höheren Temp. zeigt, daß sie nicht notwendigerweise mit denen zusammenfallen, die man nach der Gleichung für die Rk. erwarten sollte. Geringe Mengen Wasserdampf (bis 2% vom Vol. des H_2 des Gasgemisches) vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig, während CO, in demselben Mengenverhältnis angewendet, eine stark vergiftende Wrkg. besonders bei 100° oder niedrigeren Temp. ausübt. Bei höheren Temp. ist die vergiftende Wrkg. weniger bemerkbar. Größere Mengen CO (etwa 50%) heben die Rk. bei 180° vollständig auf. Hexahydrobenzol übt bei 100° oder tieferen Temp. eine hemmende Wrkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, die in der Nähe von 180° verschwindet. Es wurde gefunden, daß die Aktivität verschiedener, auf gleiche Weise hergestellter Katalysatoren sehr verschieden ist, u. daß sich die Aktivität desselben Katalysators mit der Zeit und mit seiner Benutzung ändert. Quantitative Best. bei Rk. der vorliegenden Art sind überhaupt sehr schwierig, weil die für ihre Geschwindigkeit in Betracht zu ziehenden Konz. die auf der Oberfläche des Katalysators vorhanden sind, die von den Konz. in der Gasphase ganz unabhängig sind oder zu ihnen in einem wechselnden Verhältnis stehen. Der aus Messungen bei 80 u. bei 90° abgeleitete Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist 1,65 für 10°. (Journ. Physical Chem. 27. 533—57. Princeton Univ.) BÖTTGER.

Oscar Adler, *Darstellung von Melanin aus Benzol*. Bei der Oxydation von Benzol mit 3%ig. H_2O_2 in Ggw. von $FeCl_3$ entsteht eine tintenfarbige Fl., die beim Ansäuern mit HCl dunkle Flocken einer *Benzolmelaninsäure* abscheidet. Das Rohprod. wurde durch 8tägige Dialyse mit HCl gegen fließendes W. von Fe-Resten befreit. Das amorphe braune Pulver hatte die Zus. 58,82% C, 3,82% H, Rest O. Es ist ll. in verd. Alkalien, Aceton Essigester, A. u. CH_3OH , unl. in Ae., PAe. u. Bzl. sowie in k. W., während es sich in sd. W. löst u. beim Erkalten nicht wieder ausfällt; durch NaCl kann es ausgeflockt werden. — Beim Erhitzen auf 270° geht es in ein schwarzes, amorphes, völlig unl. Pulver, das *Benzolmelanin*, über, das 62,21% C u. 3,54% H enthält. Es ist nach seinen Eigenschaften den Geschwulstmelaninen an die Seite zu stellen. Durch Kochen mit starker alkoh. NaOH wird es — allerdings nur in schlechter Ausbeute — in die Benzolmelaninsäure zurückverwandelt. (Biochem. Ztschr. 137. 201—205. Karlsbad.) OHLE.

A. Schleicher, *Über Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen*. (Nach Versuchen von E. Büttgenbach.) Entgegen den Ansichten von MENSCHUTKIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1089; C. 1910. I. 167) u. PFEIFFER (Organische Mol.-Verbb. Stuttgart 1922. 283), daß Verbb. von Al_2Cl_6 mit arom. KW-stoffen nicht beständig oder überhaupt nicht existenzfähig sind, bestätigt Vf. die Existenz der von GUSTAVSON (Journ. f. prakt. Chem. 68. 209. 72. 57; C. 1903. II. 1115. 1905. II. 818) beschriebenen Verbb. $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_6(C_2H_5)_2$ u. $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_6(C_2H_5)_4$. Letztere konnte Vf. durch Zusammengeben der Komponenten erhalten u. war identisch mit den von GUSTAVSON durch Friedel-Craftsche Synthese erhaltenen. Vf. vertritt daher die Auffassung, daß Al_2Cl_6 bei der Synthese zunächst rein katalyt. wirkt, dann jedoch mit dem einmal gebildeten Triäthylbenzol eine echte Verb. eingeht, in der es jedoch weiter katalyt. wirksam ist.

Experimentelles. Vf. beschreibt eine Apparatur zur Darst. von eisenfreiem Al_2Cl_6 (s. Original). — *Triäthylbenzoluminiumchlorid* aus 13 g Al_2Cl_6 u. 10 g Äthylchlorid gemischt mit 4 g trockenem Bzl. unter Kühlung, Kp., 135—38°, gelbes Öl, es wird zers. durch W. u. A. u. andere Lösungsm., nicht von PAe. Das durch Zers. entstandene Öl bestand aus *s-Triäthylbenzol*. (Vgl. KLAGES, Journ. f. prakt. Ch. 65. 394; C. 1902. I. 1324.) — *Triäthyl- u. Hexaäthylbenzol* nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1122; C. 99. I. 1183) aus Bzl. u. Al_2Cl_6 durch Einleiten von sorgfältig getrocknetem Äthylengas (s. Original) in die erwärmte Mischung.

Die Höchstaubeute an Triäthylbenzol (66 g) wurde erhalten aus 50 g Bzl., 60 g Al_2Cl_6 , bei 14std. Äthylierungsdauer, Kp. der Hauptfraktion 220—40°; ebenso an Hexaäthylbenzol (42 g) aus 50 g Bzl., 60 g Al_2Cl_6 , 10std. Dauer, Kp. 240—60°; aus A. Prismen, F. 128—29°, ll. in Ä. u. Eg., wird von rauchenden H_2SO_4 nicht zers. — Verb. $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ durch Erhitzen von 5 g $C_6(C_2H_5)_6$ u. 5,6 g Al_2Cl_6 unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf 90°; ölige, braungelbe Fl., die durch W. in HCl, $Al(OH)_3$ u. $C_6(C_2H_5)_6$ zerfällt. Beim Erhitzen auf 180° dest. Mono- u. Diäthylbenzol ab, der Rückstand bestand aus s-Triäthylbenzol u. etwas as-Triäthylbenzol. (Journ. f. prakt. Ch. 105. 355—60.)

BOCK.

G. Blanc, Darstellung von aromatischen Chlormethylenderivaten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 313—19. — C. 1923. I. 1571.)

BEHRLE.

P. von Romburgh, Über m-p-Dinitrodimethylanilin. Eine von SWANN (Journ. Chem. Soc. London 117. 1; C. 1920. I. 824) erhaltene vermeintliche Modifikation von 3,4-Dinitrodimethylanilin, F. 154°, ist als ein Gemisch der genannten Verb. mit 3,4,6-Trinitrodimethylanilin anzusehen. Solche Mischkrystalle mit ca. 15—80% Dinitrodimethylanilin haben F. 154°, lassen sich aber durch Krystallisation aus Aceton zerlegen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 333—36. Utrecht.)

GROSSFELD.

N. W. Kondyrew, Elektrolyse von Organomagnesiumverbindungen. Eine Lsg. von $MgBrC_2H_5$ in trockenem Ä., zwischen Mg-Anode u. Pt-Kathode mit 0,05 Amp. Stromstärke elektrolysiert, scheidet Mg nach dem Faradayschen Gesetze aus. Ist eine Zn-Anode benutzt, so ist nur Zn abgeschieden. Bei Cu- oder Al-Anoden wird Mg-Abscheidung beobachtet; Kupfer löst sich nicht auf, so daß der Widerstand der Lsg. wächst, Al geht in die Lsg. über, wobei ihre Leitfähigkeit zunimmt. Ähnlich verläuft die Elektrolyse von $MgBrCH_2CH_2CH_3$ u. $MgBrC_6H_5$, die aber einen größeren Widerstand aufweisen. In allen Fällen wird das Faradaysche Gesetz als gültig gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 17—24. 1920. Petrograd, Lab. des Forst-Inst.)

BIKERMAN.

L. Bert, Über Cymylmagnesiumchlorid. Zur Darst. von Cymylmagnesiumchlorid, $C_6H_4[CH_2MgCl][CH(CH_3)_2]^2$, muß das Mg zunächst mit etwas C_2H_5Br in Ä. zur Rk. gebracht werden, worauf die äth. Lsg. des Cymylchlorids unter Rühren zugetropft wird. Schließlich wird noch 1 Stde. gekocht. Der Verlauf der Rk. ergibt sich aus der Unters. des mit W. erhaltenen Zersetzungsprod. Vom Mg bleiben stets ca. 20% unangegriffen. Berechnet auf das in Rk. getretene Mg (mit Berücksichtigung des vom C_2H_5Br verbrauchten), bilden sich ca. 60% p-Cymol u. 40% Dicymyl, $C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$, hellgelbes Öl, Kp. ca. 350°, ferner in kleiner Menge der schon von ERRERA (Gazz. chim. ital. 14. 277) beschriebene KW-stoff $C_{30}H_{24}$, entstanden aus 2 Mol. Cymylchlorid durch Austritt von 2HCl. — Cymyl-MgCl besitzt die dieser Körperklasse eigene Reaktionsfähigkeit. Es läßt sich durch O_2 leicht in Cuminalkohol, $C_6H_4(CH_2OH)(C_3H_7)^2$, Kp. 246° (korr.), überführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 195—97.)

LINDENBAUM.

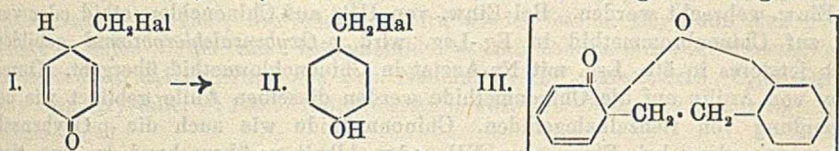
Haehl, Über das p-Chlordiphenylsulfon. Die Konst. dieser bereits von BECKURTS u. OTTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 2067. 19. 2418) dargestellten Verb. wird wie folgt bewiesen: Sulfanilsäure wird wie üblich durch Diazork. (konz. HCl + 1 Mol. CuCl bei 50—60°) in p-Chlorbenzolsulfosäure übergeführt, die nach Beseitigung des Cu mit H_2S durch NaCl als Na-Salz ausgefällt wird (Ausbeute 95%). Das aus letzterem mit PCl_5 erhaltene Sulfochlorid, Prismen aus Ä., F. 55° (vgl. GOSLICH, LIEBIGS Ann. 180. 106), wird mit Bzl. u. $AlCl_3$ (1,5 Teile) kondensiert (Rückfluß, 20 Stdn.). Rhomb. Krystalle aus A., F. 93°, unl. in W., ll. in Ä., Bzl., h. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 194—95).

LINDENBAUM.

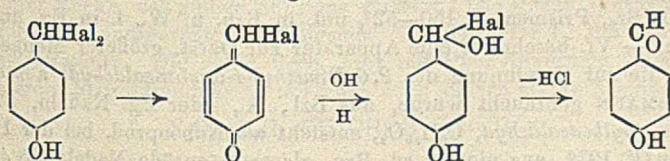
T. S. Patterson und K. L. Moudgill, Bestimmung anorganischer Verunreinigungen in organischen Verbindungen, die in Wasser schwer löslich sind, wie Schwefel-

säure in Pikrinsäure. Löst man 10 g Pikrinsäure in 1 l W. u. fällt die H_2SO_4 darin als $BaSO_4$, so kann die Löslichkeit des $BaSO_4$ in W. (2–3 mg in 1 l bei 18°) störend wirken; deshalb schmilzt Vf. 50 g Pikrinsäure in einem großen Reagenzglas in einer sd. konz. Lsg. von K_2CO_3 , gibt 100 ccm W. zu u. leitet Dampf während $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. ein unter Erneuerung des W. nach je einer $\frac{1}{2}$ Stde. oder ohne Unterbrechung. Die Ausführung dieses Verf. wird durch das leichte Erstarren der Pikrinsäure erschwert. Deshalb wird empfohlen, die Pikrinsäure (100 g) in einem geeigneten Lösungsm. (Nitrobenzol, 200 ccm) zu lösen u. diese Lsg. mehrmals mit je 80 ccm W. auszuschütteln. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 211–12. Glasgow.) Rf.

Hans Lindemann, Zur Kenntnis der Chinonmethide und Pseudophenolhalogenide. Vf. hält die von ZINCKE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 56. 157; C. 97. II. 940) gegebene Erklärung für die Alkaliunlöslichkeit der Oxybenzylhalogenide, wonach letztere Oxoverbb. (I) sind, die sich nur unter der Einw. gewisser Agenzien in



Oxyverbb. (II) umlagern, für wenig wahrscheinlich, denn in Ggw. von Alkali müßte gerade die Enolform die bevorzugte sein. Vf. nimmt an, daß 2 Rkk. nebeneinander einherlaufen: einerseits die B. eines normalen Salzes u. andererseits die Abspaltung von HHal unter B. eines alkal. zuweilen polymeren Chinonmethides. Wenn auch die letztere Rk. manchmal den Vorzug hat, so können die „Pseudophenolhalogenide“ trotzdem tautomer sein. — Nach PUMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2965; C. 1914. II. 1444) wären die bisher dargestellten, unsubstituierten Methylchinone als dimere Dehydrokörper aufzufassen, u. die Chinonmethide aus Oxybenzylhalogeniden als Äthanderriv. der Formel (III). Vf. hält die Auffassung PUMMERERS, wonach die Chinonmethide mit freier CH_3 -Gruppe sich zu gelben, dimeren Prodd., die mit substituierter CH_2 -Gruppe dagegen zu farblosen, trimeren Stoffen polymerisieren sollen, für nicht recht verständlich u. untersuchte in dieser Hinsicht in der CH_2 -Gruppe durch Halogen substituierte u. dadurch stabilisierte Chinonmethide. Es wurden hergestellt: 3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromid, $C_6H_2(OH)^4 \cdot Br_2^{3,5}(CHBr_2)^1$, aus 3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyd u. 2,6-Dimethyl-3,5-dibrom-4-oxybenzalchlorid (bromid), $C_6(OH)^4(Br)_2^{3,5}(CH_2)_2^{2,6}(CHCl_2(Br_2))^1$, aus 2,6-Dimethyl-3,5-dibrom-4-oxybenzaldehyd, doch konnten aus p-Oxyacetophenon u. p-Oxybenzophenon die Ketonhalogenide nicht erhalten werden. Die p-Oxybenzalhalogenide zeigen ähnliches Verh. wie die „Pseudophenolhalogenide“, sind zur B. von Acetylverbb. befähigt, jedoch unl. in verd. Alkalien; treten mit W., A., Eg. in Rk. unter B. der zugehörigen Aldehyde, eine Rk., die nach der Formulierung ZINCKES bei den Pseudophenolen bei diesen Verbb. nach folgendem Schema verlaufen würde:



Mit Anilin werden aus den Oxybenzalhalogeniden Anile gebildet, die auch aus den Aldehyden u. Anilin unmittelbar entstehen. Durch Einw. von verd. Alkalien oder Säuren gehen die Anile leicht wieder in die Aldehyde über. Das Anil, $C_6H_3(OH)^4 \cdot (Br)_2^{3,5}(CH \cdot N \cdot C_6H_5)^1$ ist gelbrot gefärbt, das Anil $C_6(OH)^4(Br)_2^{3,5}(CH_2)_2^{2,6}(CH \cdot N \cdot C_6H_5)^1$ dagegen entgegen der Regel farblos. Es könnten hier ähnliche Tautomerieverhält-

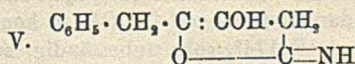
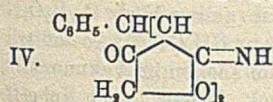
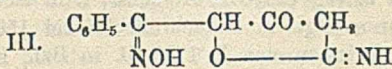
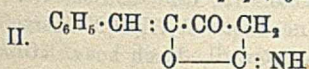
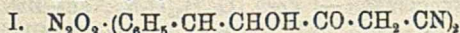
nisse vorliegen wie bei Oxyazoverbb. — Vf. konnte das *Chinonmethid*, $C_6H_2(O_4(Br))^{8,5}(:CHBr)^1$, durch Verreiben des 3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromids mit etwas A. bis zur Auflsg. u. sofortigem Zusatz von W. fassen, hellgelbe, mkr. feine Nadelchen. Diese Stufe der Rk. wird bei den anderen untersuchten Oxybenzalhalogeniden rascher durchschritten, doch wurde das zugehörige *Chinonmethid*, $C_6(O_4(Br))^{8,5}(:CH_3)^{9,6}[:CHBr(Cl)]^1$, auch hier aus der äth. Lsg. des 3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzalbromide(chlorids) nach dem Durchschütteln mit Na-Acetat isoliert. Die 3 Chinonmethide sind monomolekular; für diese Verb. kommen die Formeln von PUMMERER (III.) nicht in Frage. Sie sind gelb gefärbt, wl. in k. Ä u. Bzn., l. in Bzl. Bei Auflsg. in Eg. oder A. gehen sie in die Aldehyde über; ebenso wirken verd. Säuren u. Alkalien, auch W. oder wss. Aceton in der Wärme. HHal wird leicht angelagert unter Rückb. von Benzalhalogeniden; ebenso wirken Säurechloride wie CH_3COCl , $SOCl_2$ u. Chlorkohlensäureester, wenn sie auf feuchtes Chinonmethid zur Einw. gebracht werden. Bei Einw. von HBr auf Chinonchloromethid oder von HCl auf Chinonbrommethid in Eg.-Lsg. wird *p-Oxybenzalchlorobromid* gebildet, welch letzteres in äth. Lsg. mit Na-Acetat in Chinonchloromethid übergeht. Durch Einw. von Anilin auf die Chinonmethide werden dieselben Anile gebildet wie bei Anwendung von Benzalhalogeniden. Chinonmethide wie auch die *p-Oxybenzalhalogenide* gehen bei Einw. von NH_3 oder Alkali vorübergehend in eine tiefdunkelblaue Verb. über; bei den Benzalhalogeniden geht die Rk. über das Chinonmethid (Gelbfärbung!). Das Endprod. mit Alkali ist der Aldehyd, mit NH_3 das *Almidin*. Die Natur des blauen Zwischenprod. ist vorläufig noch ungeklärt.

Experimentelles. *3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyd*, aus 50 g *p-Oxybenzaldehyd* u. 42 ccm Brom in Eg.-Lsg. bei Wasserbadtemp., F. 185°. *Diacetat des acetylierten Oxyaldehyds*, $C_{13}H_{12}O_6Br_2$, durch Acetanhydrid u. wenig konz. H_2SO_4 , aus Bzn. Krystalle, F. 125°. *Monoacetylverb.* aus der Triacetylverb. in Eg.-Lsg. durch Kochen mit verd. HCl, farblose Sbst., F. 112°. — *3,5-Dibrom-4-methoxybenzaldehyd*, $C_8H_6O_2Br_2$, durch Erwärmen des festen Na-Salzes des vorst. Oxyaldehyds mit Dimethylsulfat, aus Bzn. Nadeln, F. 82—86°, ll. in organ. Lösungsm., swl. in W. — *3,5-Dibrom-4-methoxybenzoesäure*, aus 1,36 g Anisaldehyd u. 1 ccm Brom in sd. Eg.-Lsg. ($\frac{1}{2}$ Stde.), aus Bzl. Spieße, F. 214—15°, ll. in Alkalien. — *3,5-Dibrom-4-methoxybenzalbromid*, $C_8H_6OBr_4$, aus Dibrommethoxybenzaldehyd u. PBr_5 aus Bzn. Blätter, F. 60—64°, ll., weniger reaktionsfähig als die entsprechende Oxyverb. — *3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromid*, $C_7H_4OBr_4$, aus Dibromoxybenzaldehyd, PBr_5 in w. Bzl. ($\frac{1}{2}$ Stde.), aus Bzn. Nadeln, F. 98—101,5°, ll. in k. Ä. oder Bzl., schwer in Bzn. *Acetylverb.*, $C_9H_6O_2Br_4$, aus A. Blättchen, F. 80°. — *3,5-Dibromchinonbrommethid*, $C_7H_2OBr_3$, aus dem 3,5-Dibrom-4-oxybenzalbromid in wenig Ä. durch Zusatz des doppelten Vol. 2n Na-Acetatlg. u. 2 Minn. lauges Durchschütteln, aus Chlf. zuweilen Nadelchen von F. 120°, aus Bzl. u. CS_2 immer Nadeln von ungefährem F. 200°. (Bei 120° Rötung.) In Bzl.-Lsg. tritt leicht Polymerisation ein. — *3,5-Dibrom-4-oxybenzalchloridbromid*, $C_6H_2(OH)(Br)_2^{8,5}(CHClBr)^1$, $C_7H_4OBr_2Cl$, aus Bzn. Nadeln, F. 70—74°. — Gelbes *Anil*, $C_{13}H_9ONBr_2$, Prismen, F. 150—52°, unl. in Bzn. u. W., l. in Eg. und A. mit gelber Farbe. — Vf. beschreibt eine Apparatur zur Darst. größerer Mengen *wasserfreier HCN*, die zur Gewinnung des *2,6-Dimethyl-4-oxybenzaldehyds* aus *s-Xylenol* nach GATTERMANN gebraucht wurde, aus Bzl., A., oder Eg. Nadeln, F. 193°. — *2-Oxy-4,6-dimethylbenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Aldehyds von F. 193°, aus niedrig sd. Bzn. glasartig spröde Nadeln, F. 48°, ll. in verd., w. Alkalien, h. A., sll. in Bzl. oder Ä., ist mit Wasserdämpfen flüchtig. *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}ON_2$, F. 127°. — *3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzaldehyd*, $C_9H_8O_2Br_2$, aus 20 g des Aldehyds von F. 193°, 25 g wasserfreiem Na-Acetat, 14 ccm Brom in Eg.-Lsg., aus A. Nadeln, F. 181°, l. in h. Bzl. oder Eg., schwerer in Bzn. *Triacetylverb.*, $C_{15}H_{16}O_6Br_2$, aus Bzn. Nadelchen, F. 114°, ll. in A., Eg., Bzl., l. in

h. Bzn. *Monoacetylverb.*, $C_{11}H_{10}O_3Br_2$, aus Bzn. Blätter, F. 149°, l. in A., Eg., Bzl. u. h. Bzn. — *3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzalbromid*, $C_9H_8OBr_4$, aus dem Aldehyd von F. 181° mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge PBr_5 in sd. Bzl.-Lsg. ($\frac{1}{2}$ Stde.), aus Bzn. Nadeln, F. 154°, l. in k. Ä., h. Bzl. u. Bzn. *Acetylverb.*, $C_{11}H_{10}O_2Br_4$, aus Bzn. prismat. Krystalle, F. 152°. Wird durch A. nicht, durch Eg. beim Kochen nur wenig angegriffen. Durch verd. Alkali wird die Acetylgruppe wieder abgespalten unter B. des Aldehyds. *Farbloses Anil*, $C_{15}H_{13}ONBr_2$, aus Bzl. Prismen, F. 212°, zll. in Bzl. u. hochsd. Bzn., swl. in A. Es ist in Campher monomolekular. — *3,5-Dibrom-2,6-dimethylchinonbrommethid*, $C_9H_7OBr_3$, von blaßgelber Farbe, die an der Oberfläche durch Licht rot wird, von ungefärbtem F. 200°. — *3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzalchlorid*, $C_9H_8OBr_2Cl_2$, aus dem Aldehyd u. PCl_5 in sd. Bzl. (5 Min.), aus Bzn. Nadeln, F. 153°. *Acetylverb.*, $C_{11}H_{10}O_2Br_2Cl_2$, aus Bzn. Prismen, F. 128°. — *3,5-Dibrom-2,6-dimethylchinonchlormethid*, $C_9H_7OBr_2Cl$, aus Bzn. hellgelbe Nadeln, F. 132°; die Schmelze wird wieder fest u. zeigt nun den F. 242°, etwas leichter l. als das Brommethid. — *3,5-Dibrom-4-oxy-2,6-dimethylbenzalchloridbromid*, $C_9H_8OClBr_3$, aus Bzn. Nadeln, F. 151°. *Acetylverb.*, $C_{11}H_{10}O_2BrCl_3$, aus Bzn. Krystalle, F. 138°. (LIEBIGS Ann. 431. 270–300. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

BOCK.

Otto Diels, *Über die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf das Monoxim des Benzaldiacetyls.* (Ein Beitrag zur Kenntnis der Einw. nitroser Gase auf ungesättigte Verb.) Bei dem Vers., vom Benzaldiacetylmonoxim $C_6H_5CH:CH \cdot CO \cdot C:(NOH) \cdot CH_3$ durch Einw. nitroser Gase zum Benzaldiacetyl $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot (CO)_2 \cdot CH_3$ (vgl. DIELS u. ANDERSONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 886; C. 1911. I. 1353) zu gelangen, erhielt Vf. unerwartet eine *Bisnitroverb.* I. Der Übergang der Gruppe $C:(NOH) \cdot CH_3$ in CH_2CN ist bisher ohne Analogon, konnte jedoch bewiesen werden. — Zur Erklärung dieser Rk. hält Vf. für möglich, daß die von WERNER u. PIGUET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4295; C. 1905. I. 176) zuerst beobachtete u. als „2. Beckmannsche Umlagerung“ bezeichnete Spaltung eingetreten ist: $CO \cdot C:(NOH) \cdot CH_3 \rightarrow CO \cdot OH + NC \cdot CH_3$. Die entstandene Carbonsäure mußte sich dann weiter mit dem Nitril umsetzen: $COOH + CH_3 \cdot CN = H_2O + CO \cdot CH_3 \cdot CN$. — Die Bisnitroverb. geht durch Erwärmen in indifferenten Lösungsm., in Eg., trockenem oder feuchten Aceton u. k. Pyridin in das intensiv gelb gefärbte Nitril der δ -Phenyl-3,4-diozoverlensäure über, das meist in der tautomeren Form (II.) reagiert; in wss. Aceton entsteht daneben ein schwach gelbgefärbtes Oxim III. Die Art des Lösungsm. ist ausschlaggebend dafür, welches der beiden Rk.-Prodd. als Hauptprod. gebildet wird. — Das intensiv gefärbte Nitril spaltet beim Erhitzen in den verschiedensten Lösungsm. leicht CO ab unter B. verschiedener Prodd., wechselnd mit der Art des angewandten Stoffes; mit Alkoholen u. Aminen bildet es farblose Additionsprodd., wegen der Farblosigkeit der Prodd. ist anzunehmen, daß Anlagerung an die doppelte Bindung eintritt. Die Aminverb. haben Salznatur u. werden von Säuren unter Rückb. der gelben Substanz zersetzt. Die Phenylhydrazinverb. spaltet beim Erhitzen in indifferenten Lösungsm. CO ab unter B. des *Phenylhydrazids der Phenyllessigsäure*. Die gelbe Verb. gibt mit Phenylhydrazin in h. alkoh. Lsg. unter anderem *Benzaldehydphenylhydrazon*; auch andere starke Aminbasen wie NH_3



u. Äthylamin spalten Benzaldehyd ab, wobei durch beide Basen eine *Verb. IV* erhalten wurde.

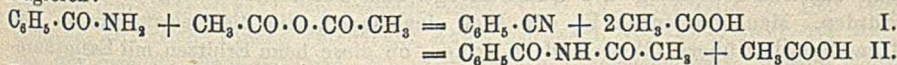
Durch Red. der gelben Substanz durch Zn-Staub in salzsaurer methylalkoh. Lsg. entsteht unter Aufnahme von einem Mol. H_2 ein farbloses Red.-Prod. (V.), das mit Benzoylchlorid eine Benzoylverb. gibt. Es spaltet leicht CO ab beim Erhitzen, wobei B. von Toluol u. Phenylelessigsäure auftritt. An der Luft oxydiert sich (V.) langsam; die Oxydation wird in reinem O_2 sehr beschleunigt; unter CO_2 -Abspaltung wird dabei *Phenylelessigsäure*, *Essigsäure*, Benzylaldehyd u. Benzylalkohol gebildet. Den Beweis für das Vorhandensein der endständigen Nitrilgruppe in der gelben Verb. u. damit auch in der Bisnitroverb. erbringt Vf. 1. durch den positiven Verlauf der Hoeschschen Synthese, die bei dem farblosen Red.-Prod. jedoch negativ verläuft u. wodurch die angegebene, nicht offene Nitrilformel der letzteren Substanz wahrscheinlich gemacht wird, 2. durch die für Nitrile charakteristische Addition von PCl_5 oder Acetylchlorid und 3. durch das Auftreten einer stickstofffreien Säure mit der gleichen Anzahl von C-Atomen beim Erhitzen mit Essigsäure. Die durch letztere Rk. erhaltene Säure $C_6H_5 \cdot CH_2(CO)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ wird durch Ozonisation in Benzaldehyd, Benzoe-, Oxal- u. Essigsäure übergeführt; eindeutig für die Konst. verläuft die Spaltung durch Kochen mit Ameisensäure in $CH_3 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$. — Aus der gelben Substanz entsteht, direkt mit sd. Ameisensäure behandelt, unter CO-Abspaltung auch *Phenylbrenztraubensäure* neben *Phenylelessigsäure*. Ebenso wurde Phenylelessigsäure neben einer *Verb. C₂₀H₁₈O₅N*, die die Natur einer 2-bas. Säure besitzt, durch Verseifen der gelben Verb. $C_{11}H_9O_2N$ mit einem Gemisch von Essig- u. Salzsäure unter CO-Entw. erhalten. Eine ihrer Struktur nach unaufgeklärte Verb. $C_{20}H_{25}O_3N_2$ entsteht unter Abspaltung von CO durch Kochen der gelben Substanz in Bzl.-Lsg. Durch Ozonisierung der letzteren wurde die Benzalgruppe abgespalten u. aus den Oxydationsprod. *Benzoessäure* u. *Dibenzaldiperoxyd* (C_6H_5CH)₂O₄ isoliert.

Experimentelles. *Bisnitroverb. C₂₂H₂₀O₈N₄* (I.), F. 118—120°. — Schwach gelbe *Verb. C₁₁H₁₀O₈N₂*, F. 158° (Zers.), in der Kälte ll. in Essigester, Acetonitril, Essigsäure, Eg. u. Chlf., in der Hitze ll. in Bzl. u. W. — *Verb. C₁₄H₉O₂N* aus *Verb. C₁₁H₁₀O₈N₂* u. konz. HCl. Aus h. CH_3OH säulenförmige Krystalle, F. 152° bis 153°, ll. in h. Ä., CH_3OH , A., Aceton, Acetonitril, Eg., Chlf., swl. in W. Wird von verd. Alkalien nicht zers. — *Gelbe Verb. C₁₁H₉O₂N* (*5-Phenyl-3,4-dioxovaleriansäurenitril*) (II.), F. 138—139°. Aus Aceton derbe Prismen, nach Messungen von H. JOHNSON (s. Original) monokline holoedr. Säulen, swl. in h. W., l. in h. Ameisen- u. Essigsäure u. in gebräuchlichen Lösungsmm. — *Dibenzaldiperoxyd*, $C_{14}H_{12}O_4$, F. 191°, identisch mit dem von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 2484; C. 1900. II. 940) dargestellten. — *Farbloses Red.-Prod. C₁₁H₁₁O₂N*; aus h. Bzl., CH_3OH oder W. Nadeln, F. 104—105°, swl. in Petroläther. Wird von konz. HCl nicht zers., dagegen von verd. Alkalien in der Wärme unter NH_3 -Abspaltung. Reduziert Fehlingsche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. bereits in der Kälte. — *Benzoylverb. des Red.-Prod.*, $C_{18}H_{18}O_5N$; aus Ä. derbe Krystalle von F. 54,5°, ll. in A., Essigester, Bzl. u. Chlf., weniger in Aceton u. swl. in absol. Ä., Lg. u. Eg. Bei der Ozonisierung des Prod. sowie bei der therm. Zers., die erst bei 240° eintritt, wurde nur *Benzoessäure* gefaßt. — *Verb. C₂₀H₂₅O₃N₂*; aus Bzl. Krystalle, F. 189°, swl. in h. W., CH_3OH , A. u. Ä., l. in Aceton, Acetonitril, Chlf. u. Bzl. Wird von salzsaurem Eg. im Einschlußrohr bei 150° in eine *Verb. C₂₄H₂₁O₂N* übergeführt, aus A. Prismen von F. 175°, ll. in Bzl., Eg. u. Acetonitril, durch konz. KOH tritt Zers. ein. — *Additionsverb. C₁₂H₁₃O₂N* von CH_3OH u. gelber *Verb. C₁₁H₉O₂N* durch Schütteln der letzteren mit CH_3OH u. konz. HCl. Aus CH_3OH u. Acetonitril weiße Krystalle von F. 114°, sehr unbeständig, zerfällt beim Liegen im Vakuum allmählich wieder in die Komponenten. *Verb. mit Äthylalkohol*, farblos, noch unbeständiger

als die CH_3OH -Verb. Verb. mit Anilin $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ in h. Bzl., farblose Nadeln von F. 121—122°; zerfällt durch konz. HCl in die Komponenten. Verb. mit *o*-Phenylendiamin $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ in h. Bzl. Aus h. CH_3OH farblose Krystalle, F. 118—119°; durch konz. HCl tritt Zers. unter Rückb. der gelben Substanz ein. Verb. mit Phenylhydrazin $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, aus den Komponenten in alkoh. Lsg., aus CH_3OH Krystalle, F. 123—124°. Gibt durch Erhitzen in Toluol das Phenylhydrazid der Phenyllessigsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_2$, aus A. perlmutterglänzende Blättchen, F. 172°. — Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, neben Benzaldehyd aus der gelben Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ u. NH_3 in A. in der Wärme. Aus h. Acetonitril Krystalle von F. 175°. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte, Fehlingsche Lsg. in der Wärme. Swl. in W., Bzl., Ä. u. Lg., l. in h. Eg., CH_3OH , A., Aceton u. Essigester, unl. in Säuren, l. in verd. Alkalien, in der Wärme Zers. unter NH_3 -Abspaltung. Additionsverb. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$ aus Phenylisocyanat u. Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ in h. Acetonitril, blendend weiße Krystallm. von F. 207°. (Von 192° an Sinken.) Diacetylierungsprod. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$, durch Einw. von Acetylchlorid in Ggw. von konz. H_2SO_4 auf Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, aus h. CH_3OH Krystalle, F. 96°, ll. in gebräuchlichen Lösungsm. — Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ neben Phenyllessigsäure beim Erhitzen der gelben Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ mit Essigsäure, F. 168°, ll. in h. CH_3OH , Eg., Essigsäure, Acetonitril u. Bzl., unl. in W. Kupfersalz $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Cu}$ aus h. Methyläthylketon grüne Prismen, unl. in W. u. Lg., swl. in Bzl., CH_3OH u. Aceton. Methylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4$, Kp. 105—110°. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$, aus A. seidenglänzende Prismen von ungefährem F. 204° (Zers.), swl. in h. Bzl., Chlf., Eg. u. Lg., l. in h. A., Methylalkohol, Essigester u. Acetonitril, ll. in Aceton. — Saures Pyridinsalz. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}$ u. h. Pyridin, F. 182° nach vorherigem Sintern. — Saures Anilinsalz, $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2$, aus Aceton Krystalle, F. 187—188°. — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} + \text{CH}_3\text{CN}$, aus gelber Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, Resorcin, ZnCl_2 durch Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg., aus Acetonitril Prismen von ungefährem F. 150°. (Zers.) Durch h. W. bildet sich daraus Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, Prismen, F. 200—203°. (Zers.) — Anhydrid der Phenyllessigsäure aus gelber Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ u. Essigsäureanhydrid. (LIEBIGS Ann. 432. 1—45. Kiel. Univ.)

BOCK.

Robert Kremann, Wilhelm Rösler und Wilhelm Penkner, *Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden*. III. Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid. (II. Vgl. KREMANN, JOFF u. OSWALD, Monatshefte f. Chemie 43. 139; C. 1923. I. 1351.) Während die früher untersuchten Rkk. Benzamid + Benzoesäureanhydrid und Acetamid + Acetanhydrid eindeutig verlaufen, können Benzamid + Acetanhydrid nach 2 Gleichungen reagieren:



Es wurde daher zunächst das Zustandsdiagramm für jedes der beiden durch die obigen Gleichungen ausgedrückten quasibinären Systeme festgestellt. Für das System 1 - x (1 Benzamid + 1 Acetanhydrid) + x (1 Benzonitril + 2 Eg.) ergab sich das quasibinäre Eutektikum - 15° bei x = 0,65 (T). Für x = 0 beträgt die Temp. der primären Krystallisation ca. 90°, bis zum Eutektikum scheidet sich Benzamid ab, jenseits desselben Eg. und für x = 1 hat T den Wert + 5°. — Das System (1 - x) (1 Benzamid + 1 Acetanhydrid) + x (1 Benzoylacetylimid + 1 Eg.) besitzt ein Eutektikum bei x = 0,4 und T = 50°. Längs des Kurventeils x = 0 bis x = 0,4 scheidet sich primär Benzamid als Bodenkörper aus, jenseits des Eutektikums das gemischte Imid ab. — Die bei der kinet. Verfolgung der Rk. zwischen Benzamid und Acetanhydrid erhaltene Kurve durchläuft nun ein Eutektikum, das bei keiner der beiden oben angegebenen Temp. liegt, sondern zwischen ihnen (bei 35°), woraus folgt, daß die beiden Rkk. I. und II. gleichzeitig stattfinden. Man erreicht bei Reaktionstemp. von 98° und 78° stets den gleichen Endzustand, dem

$T = 42^\circ$ entspricht. — Die entsprechende analyt. Kurve zu konstruieren, stößt auf sehr große Schwierigkeiten. Man kann das Reaktionsgemisch als ein hexäres, quasiternäres System auffassen, das sich aus folgenden Komponenten zusammensetzt: 1. konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol Benzamid u. 1 Mol Acetanhydrid; 2. konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol Benzonitril u. 2 Mol Eg.; 3. konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol Benzoylacetylimid u. 1 Mol. Eg.; darstellbar durch ein gleichseitiges Dreieck, dessen Eckpunkten jene 3 Gemische entsprechen. Die Zus. jedes anderen Gemisches wird gegeben durch die Formel $(1 - x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Acetanhydrid}) + (1 [\alpha (1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Eg.}) + (1 - \alpha) (1 \text{ Imid} + 1 \text{ Eg.})]$. Für $\alpha = 0$ bzw. $= 1$ geht dieser Ausdruck in den für die beiden oben erörterten quasibinären Systeme über. Setzt man $x = 1$ so erhält man das 3. begrenzende binäre System mit dem Eutekticum 0° und $\alpha = \text{ca. } 0,8$. Es werden nun die Kurven für $\alpha = 0,2; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ ermittelt. In einem Dreiecksdiagramm (vgl. Figur im Original) sind die entsprechenden Kurven niedergelegt. Aus Betrachtungen am Diagramm geht hervor, daß die Rk. Benzamid + Acetanhydrid bei einem Gleichgewicht stehen bleibt. (Monatshefte f. Chemie **43**. 145—61. 1922. Graz, Univ.)

OHLE.

E. Fourneau und G. Sandulesco, *Über die Spaltung der Phenoxypropionsäure und der o-Nitrophenoxypropionsäure in ihre aktiven Bestandteile*. Erwärmt man α -Phenoxypropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, mit Yohimbin u. 10% ig. A., so scheidet sich beim Stehen das Salz der d-Säure in guter Ausbeute ab. *d*-Phenoxypropionsäure schm. bei 87° (F. der d,l-Säure 115°). $[\alpha]_D^{21} = +39,3^\circ$ in A. — *d*-*o*-Nitrophenoxypropionsäure läßt sich in Gestalt ihrer wl. Salze mit Yohimbin oder Cinchonin isolieren. F. 111 — 112° (F. der d,l-Säure 157°). $[\alpha]_D^{21} = +166,25^\circ$ in A. Die gleiche Drehung zeigt die aus den Mutterlaugen isolierte l-Säure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 988—93. Inst. PASTEUR.)

RICHTER.

A. W. K. de Jong, *Über Biscumarsäuren*. Zur Unterscheidung der verschiedenen Biscumarsäuren voneinander schlägt Vf. eine einheitliche Benennung in Analogie zu den *Truxillsäuren* vor und nennt z. B. die STRÖMSche Biscumarsäure α -Biscumarsäure und das entsprechende Biscumarin α -Biscumarin. Man könnte annehmen, daß das durch Belichten von *Cumarin* entstehende Biscumarin sich dadurch vom α -Biscumarin unterscheidet, daß sein Cumarinring auf der Seite des Tetramethylenrings gelegen ist. Das ist aber wenig wahrscheinlich, da beide Biscumarine beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 210° unverändert bleiben, während man doch annehmen sollte, daß ein Übergang stattfindet, wenn sie sich nur durch die Stellung des Cumarinrings zum Tetramethylenring unterscheiden würden. Man muß nach Vf. den Weg einschlagen, die Biscumarsäure in den Dimethyläther überzuführen und zu prüfen, ob diese beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 210° ein Anhydrid liefert, aus dem der Dimethyläther einer anderen Biscumarsäure erhalten werden kann. Dies wird nicht der Fall sein, wenn beide Cumarinringe an derselben Seite des Tetramethylenringes gelegen sind. Beim Methylieren von α -Biscumarsäure mit Dimethylsulfat erhält man den Dimethylester in Nadeln, die bei 133° schm. und ziemlich schwer in Ä. l. sind. Beim Verseifen entsteht der Dimethyläther, der bei 261 — 262° schm. Beim Erhitzen auf 210° mit Essigsäureanhydrid ging der Dimethyläther in das Anhydrid des Dimethyläthers der γ -Biscumarsäure über, das schöne große hellgelbe Krystalle beim Abkühlen lieferte, F. 186 — 187° . Durch Erhitzen der α -Biscumarsäure in KOH erhält man eine der β -Cocasäure analoge Säure, die nach Auflösen in Ä. u. Zusatz von P.Ae. beim Stehen rhomboide Krystalle, F. 212° , liefert. Vf. bezeichnet diese Säure als ζ -Biscumarsäure. Bei der gleichen Behandlung gab der Dimethyläther der α -Biscumarsäure dieselbe Säure. Durch das Erhitzen mit KOH wird also die Methylgruppe aufgespalten. Die genannten Umsetzungen sind analog denen der α -*Truxill*-

säure. Der Dimethylester des Dimethyläthers der durch Belichtung von Cumarin gewonnenen Biscumarsäure, die Vf. λ -Biscumarsäure nennt, schm. bei 112–113°, der Dimethyläther selbst bei 134°. Erhitzt man den letzteren mit Essigsäureanhydrid auf 210°, so erhält man beim Eindicken bei 130° einen braunen Sirup, der nicht mehr krystallisiert. Nach Verseifen mit Umkrystallisieren der Säure aus einem Ä-PÄ.-Gemisch erhält man feine Nadeln, F. 203°. Analog der ϵ -Truxillsäure nennt Vf. diese ϵ -Biscumarsäure. Aus den dargestellten Umsetzungen schließt Vf., daß die Cumarinringe an Belichtungsprod. an verschiedenen Seiten des Tetramethylenringes gelegen sind. Durch die Verschiebung einer Carboxylgruppe von der einen Seite des Tetramethylenringes nach der anderen entsteht eine Dioxyverb. der ϵ -Truxillsäure durch Erhitzen der λ -Biscumarsäure in KOH entsteht δ -Biscumarsäure, deren Nadeln bei 157° schmelzen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 263–66. 1922. Haarlem.) LEWIN.

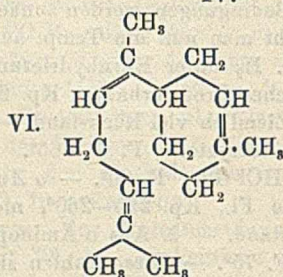
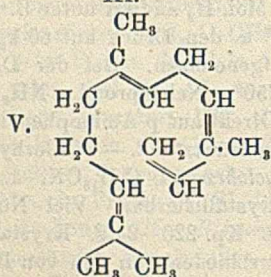
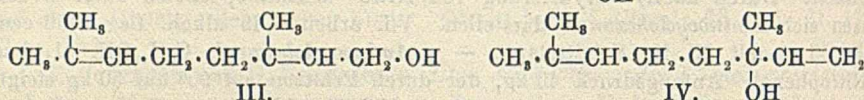
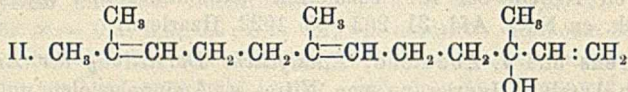
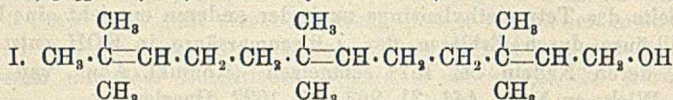
J. B. Senderens und J. Aboulenc, *Katalytische Darstellung der Aminocyclohexanole*. Durch katalyt. Hydrierung von Nitro- u. Aminophenolen unter Druck lassen sich *Aminocyclohexanole* darstellen. Vff. arbeiten in alkoh. Lsg. (750 ccm auf 500 g) mit Ni im Schüttelapp. — *p*-Aminocyclohexanol, $C_6H_{11}ON$. 1. Aus *p*-Nitrophenol. Anfangsdruck 40 kg, der durch Erhitzen auf 90° auf 50 kg steigt. Unter diesen Bedingungen werden zunächst 3 Mol. H_2 addiert unter B. von *p*-Aminophenol. Erhöht man nun die Temp. auf 180° u. den Druck auf 60 kg, so werden weitere 3 Mol. H_2 unter Kernhydrierung aufgenommen. Bei der Dest. wird ein teigiges gelbliches Prod. erhalten, Kp. 235–250°. Nebenprodd.: NH_3 , Anilin, Diphenylamin. Ziemlich viel Rückstand. — 2. Direkt aus *p*-Aminophenol (180°, 60 kg). Kp. 235–245°. Krystalle, F. 64–65°. Wenig Rückstand. — Chlorhydrat, aus der Bzl.-Lsg. mit HCl-Gas. F. 90°. — *o*-Aminocyclohexanol, $C_6H_{11}ON$. 1. Aus *o*-Nitrophenol. Dicke Fl., Kp. 220–260°, nicht krystallisierbar. Viel Nebenprodd. u. teeriger Rückstand. — 2. Aus *o*-Aminophenol. Kp. 220–240°. Krystalle, F. 47°. — Chlorhydrat, F. 75°. — Diese Zahlen sind verschieden von den von BRUNEL (Ann. Chim. et Phys. [8] 6. 200; C. 1905. II. 1337) für die auf anderem Wege dargestellte *o*-Verb. erhaltenen. Hier liegt jedoch die reine *cis*-Form vor, während nach obigem Verf. ein Gemisch der *cis*- u. *trans*-Form entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 158–60.) LINDENBAUM.

Léonce Bert, *Über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Pinen*. Durch Einw. von 210 g PCl_5 auf 136 g Pinen konnten als Reaktionsprodd. isoliert werden 110 g PCl_5 ; 27 g unverändertes Pinen; 8 g *p*-Cymol; Colophen, Kp. 318 bis 320° (korr.), $D_4^{20} 0,944$; ein Pinendichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, Krystalle, F. 183° (vgl. ASCHAN, Ofversicht Finska Vetenskaps Akad. Förh. 57. 14; C. 1921. III. 629); ein unreines fl. Pinendichlorid, Kp. 210–20°, u. undestillierbare, teerige Rückstände. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 33. 787–90. Clermont-Ferrand, Inst. d. Chim.) NITSCHÉ.

L. Ruzicka, *Höhere Terpenverbindungen*. VIII. *Über die Konstitution des Nerolidols (Peruvials)*. (VII. vgl. Ruzicka u. Stoll, Helv. chim. Acta 5. 923; C. 1923. I. 591.) Ausgehend von der durch das physikal. Verh. gestützten Annahme, daß Farnesol (I.) u. Nerolidol (II.) in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie Geraniol (III.) u. Linalool (IV.), wurde Nerolidol Rkk. unterworfen, die beim Linalool zu Citral u. Geraniol führen. Bei der Oxydation mit CrO_3 entstand nun in der Tat, wie erwartet, Farnesol. Ferner lieferte die Einw. von Acetanhydrid auf Nerolidol neben reichlichen Mengen Farnesol ein aliph. Sesquiterpen, wahrscheinlich Farnesen (V.) (vgl. folg. Ref.), dessen Entstehung der B. von Myrcen aus Linalool analog ist, u. das bei der Behandlung mit Ameisensäure in ein monocycl. Sesquiterpen (VI.) übergeht. Die Umsetzungen des Nerolidols machen es somit

wahrscheinlich, daß in ihm das „Linalool der Sesquiterpenreihe“ vorliegt. Durch die im folg. Ref. beschriebene Totalsynthese wird diese Annahme zur Gewißheit.

Experimenteller Teil. Das nach SCHIMMEL & Co. (Bericht April 1914; C. 1914. I. 1655) mit dem „Peruvial“ des Perubalsams ident. Nerolidol wurde nach dem Schimmelschen Verf. aus Perubalsam abgeschieden u. im Hochvakuum fraktioniert; Vorlauf ist Benzylalkohol; *Farnesol*, das nach ELZE (Chem.-Ztg. 34. 857; C. 1910. II. 977) im *Perubalsam* vorkommt, konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Öl von schwachem, blumenartigem Geruch. $Kp_{0,3}$ 96–98°; D_4^{23} 0,8778; $n_D^{23} = 1,4786$; $[\alpha]_D = +15,5^\circ$. Phenylurethan, F. 37°.

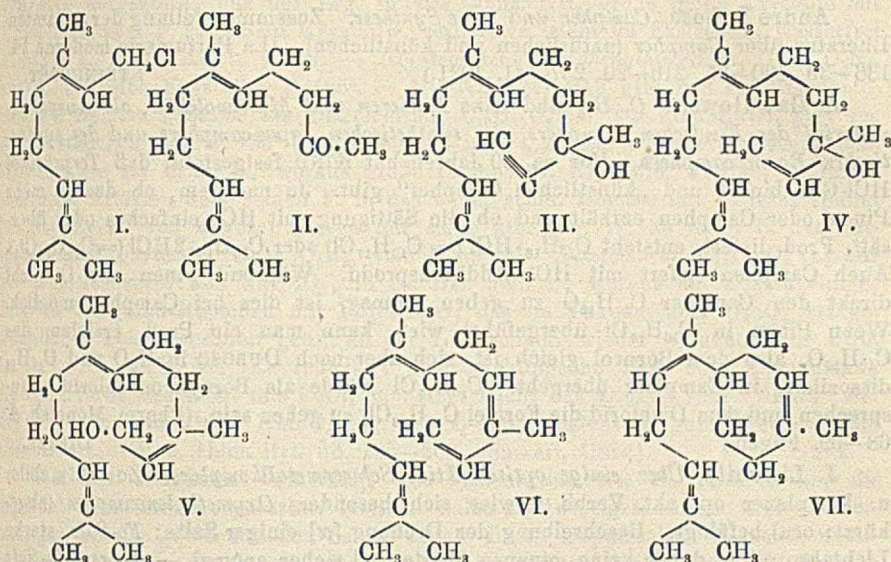


Zur Umwandlung in *Farnesol* wurde mit 1,5 Tln. Acetanhydrid 10 Stdn. bis 4 1/2 Tage auf 125° erhitzt, mit alkoh. KOH verseift u. im Hochvakuum fraktioniert. Der Vorlauf besteht nach der Dest. über Na hauptsächlich aus *Farnesen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (V.). Kp_{12} 128–130°; D_4^{19} 0,8428; $n_D^{19} = 1,4937$; $[\alpha]_D = -3,6^\circ$. — Bei kurzem Erhitzen mit 90% ig. Ameisensäure auf 120° entsteht neben Polymerisationsprodd. das monocycl. *Sesquiterpen* $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (VI.). Kp_{12} 130–132°; D_4^{20} 0,8724; $n_D^{20} = 1,4944$. Bei der Dehydrierung mit 3 At. S konnte kein Naphthalin-KW-stoff isoliert werden. — Die Hauptfraktion der Acetanhydrid-Rk. besteht aus *Farnesol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (I.). Farbloses, schwach blumig riechendes Öl. $Kp_{0,3}$ 120–121°; D_4^{18} 0,8954; $n_D^{18} = 1,4924$; $[\alpha]_D = +0,1^\circ$. Oxydation mit CrO_3 in Eg. liefert *Farnesal*, F. des Semicarbazons 132°. Ein Semicarbazon vom F. 134° lieferte die Oxydation des Nerolidols in Eg. mit Chromsäuregemisch. Beide Semicarbazone geben mit *Farnesal*semicarbazon aus Moschuskörneröl keine Depression. (Helv. chim. Acta 6. 483–92. Zürich, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

L. Ruzicka, *Höhere Terpenverbindungen*. IX. Über die Totalsynthese des d,l-Nerolidols und des *Farnesols*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Fußend auf der Totalsynthese des Linalools (RUZICKA u. FORNASIB, Helv. chim. Acta 2. 182; C. 1919. I. 815) wurde das nach DUPONT u. LABAUNE (Berichte von ROURE-BERTRAND FILS, April 1911. S. 8) aus Geranylchlorid (I.) u. Acetessigester gewonnene α,β -Dihydropseudoionon (II.) mit NaNH_2 u. Acetylen kondensiert u. das fast quantitativ entstandene Dehydro-d,l-nerolidol (III.) mit Na in feuchtem Ae. zu d,l-Nerolidol (IV.) reduziert. Das synthet. Prod. stimmt in den physikal. u. chem. Eigenschaften mit dem natürlichen d-Nerolidol überein u. liefert wie dieses mit Acetanhydrid *Farnesol* (V.).

Bezüglich der Diskussion der Raumformeln von Nerolidol u. Farnesol sei auf das Original verwiesen; eine sichere Zuteilung ist nicht möglich.



Experimenteller Teil. *Farnesol* aus Moschuskörneröl. $Kp_{0,5}$ 120°; D_{20} 0,8846; $n_D^{20} = 1,4877$. Phenyl- u. Naphthylurethan kristallisieren nicht; beim Behandeln mit Brenztraubensäure tritt Wasserabspaltung u. Polymerisation ein. Beim Erhitzen von Farnesol mit $KHSO_4$ auf 170° unter 12 mm bildet sich *Farnesen* (VI.). Dünfl. Öl, Kp_{12} 128–130°; D_{14} 0,8385; $n_D^{18} = 1,4965$. Stimmt annähernd überein mit dem aliphat. *Sesquiterpen* des *Java-Citronellöles* (SEMMLER u. SPORNITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4028; C. 1914. I. 247), in dem vielleicht auch Farnesen anwesend ist. Beim Erhitzen des Farnesens mit 90%ig. Ameisensäure auf 140° ($\frac{1}{2}$ Std.) resultiert ein monocycl. *Sesquiterpen* $C_{15}H_{24}$ (vielleicht VII.) von gleichen Eigenschaften wie der KW-stoff aus *d-Nerolidol* u. KERSCHBAUMS aus Farnesol u. $KHSO_4$ bei 160–170° wohl bei längerem Erhitzen erhaltener KW-stoff (vgl. KERSCHBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1732; C. 1913. II. 504). Kp_{12} 126–128°; D_{14} 0,8776; $n_D^{16} = 1,4961$. — *Geranylchlorid* (I.). Man gibt 72 g Geraniol in 150 ccm PAe. unter Kühlung mit Kältemischung innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. zu 130 g PCl_5 + 100 ccm PAe., schüttelt mit Eisw., extrahiert mit Soda u. rektifiziert. Man erhält 55 g Rohprod., Kp_{12} 75–100° (Hauptmenge 94–97°). Bei Verarbeitung größerer Mengen trägt man nach TIEMANN u. SCHMIDT 600 g PCl_5 in die Lsg. von 900 g Geraniol im 4fachen Vol. PAe. bei –5° in 5 Stdn. ein, schüttelt nach 4 Tagen mit Eisw. usw.; Rohausbeute 677 g. — α,β -*Dihydropseudojonon* (II.). Der Geranylacetessigester wird zweckmäßig mit Barythydrat in wss.-alkoh. Lsg. gekocht. Kp_{12} 125–133°. — *Dehydro-d,l-nerolidol*, $C_{15}H_{24}O$ (III.). 140 g Dihydropseudojonon in 1 l Ä. versetzt man bei 0° mit 75 g $NaNH_2$, leitet 48 Stdn. C_2H_2 ein u. zers. mit Eisw. Farbloses Öl von schwachem Geruch. Kp_{12} 146–147°; D_{14} 0,8908; $n_D^{19} = 1,4789$. Das Phenylurethan kristallisiert nicht. — *d,l-Nerolidol*, $C_{15}H_{26}O$ (IV.). Farbloses Öl von schwachem angenehmem Geruch. Kp_{12} 145 bis 146°; $Kp_{0,5}$ 98–100°; D_{14} 0,8788; $n_D^{16} = 1,4801$. Phenyl- u. Naphthylurethan kristallisieren nicht. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid erhält man einen KW-stoff [Kp_{11} 120–130°; D_{20} 0,8410; $n_D^{20} = 1,4836$, wohl Gemisch von *Farnesen* u. VII?] u. *Farnesol*, $C_{15}H_{26}O$ [$Kp_{0,5}$ 125°; D_{24} 0,8908; $n_D^{20} = 1,4890$], das mit CrO_3 oxy-

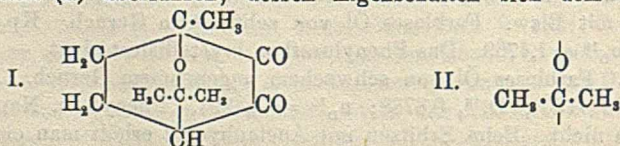
diert u. in *Farnesemcarbazon*, F. 133°, übergeführt wurde. (Helv. chim. Acta 6. 492–502. Zürich, Techn. Hochsch.) RICHTER.

André Dubosc, *Campher und seine Synthese*. Zusammenstellung der gesamten Literatur über *Campher* (natürlichen und künstlichen). (La Parfumerie moderne 14. 136–39. 190–95. 216–20. 237–41. 1921.) STEINHORST.

A. Gawalowski, *C₁₀H₁₆ und seine Isomeren und Multimoleküle, als Ausgangsmaterial des Kindschen Camphers, des synthetischen Japancamphers und des synthetischen Borneocamphers*. Vor ca. 90 Jahren hat KIND festgestellt, daß *Terpentinöl* HCl-Gas bindet und „künstlichen Campher“ gibt. Je nachdem, ob das Öl mehr Pinen oder Camphen enthält und ob die Sättigung mit HCl einfaches oder übersätt. Prod. liefert, entsteht C₁₀H₁₆·HCl (= C₁₀H₁₇Cl) oder C₁₀H₁₆·2HCl (= C₁₀H₁₈Cl₂). Auch Camphen liefert mit HCl Additionsprodd. Während Pinen mit O nicht direkt den Campher C₁₀H₁₆O zu geben vermag, ist dies bei Camphen möglich. Wenn Pinen in C₁₀H₁₇Cl übergeführt wird, kann man ein Prod. erzielen, das C₁₀H₁₈O, also dem Borneol gleich ist, sich aber nach DUBOSC in H₂O und C₁₀H₁₆ dissoziiert, in Camphen übergeht. C₁₀H₁₇Cl würde als Bornylmonochlorid anzusprechen und dem Dichlorid die Formel C₁₀H₁₈Cl₂ zu geben sein. (Pharm. Monatsh. 4. 68–69. Fügen.) DIETZE.

J. Lifschitz, *Über einige optisch-aktive Schwermetallkomplexe*. Zur B. stabiler u. komplexer opt.-akt. Verb. erwies sich besonders *Oxymethylen-campher* (abgekürzt: oca) befähigt. Beschreibung der Drehung $[\alpha]$ einiger Salze: *Fe-Salz*, starke Lichtabsorption, daher keine genauen Werte, $[\alpha]$ sicher anomal. — *Saures Cu-Salz* dissoziiert leicht wie folgt: $[Cu\ oca_2(oCa\ H)_2] \rightleftharpoons Cu\ oca_2 + 2\ H\ oca$ in Säure u. neutrales, tiefer gefärbtes Salz. $[\alpha]$ ist die Resultante aus den Drehungen der Dissoziationsprodd. Lsg. in A. hat sehr geringes elektrolyt. Leitvermögen. — *Neutrales Cu-Salz*, aus verd. A. kristallisierbar. $[\alpha]$ in Chlf. (für Wellenlänge) = -119,7° (6650), -147,3° (6450), -156,6° (6250), -128,9° (6100), -101,3° (5940), -55,25° (5650), -18,4° (5430), 0,0° (5240), positiv (5075). — *Ni-Salz* zeigt nicht Cottoneseffekt im roten Absorptionsgebiete. $[\alpha] = +140^\circ$ (6680), +200° (5940), +516° (4700). — *UO₃-Salz*, gelboranger Nd., l. in verd. A. prächtig rot, enthält 2 Mol W., die bei 140° entweichen. $[\alpha]$ ähnlich wie bei Ni, doch etwas kleiner: 122° (5940). — *Co-Salz* $[\alpha] = 187^\circ$ (5940), Lsg. verdirbt leicht unter Olivfärbung, wobei $[\alpha]$ anomal wird. — *Al-Salz*: $[\alpha]$ 565° (6250), 770° (5940), 1422° (4800), 1925° (4490). — *Cr-Salz*, $[\alpha] =$ Maximum + 580° (5750), Minimum - 155° (5000–5100), Mol. Gew. einfach. — *Co-Salz*, $[\alpha] =$ Maximum 860° (6450), 0° (6100), Minimum - 3180 (5350). — Verss. zur *Einführung von Oxymethylen-campher in den Carbonatotetramminkomplex* führten zu keinem eindeutigen Ergebnis. — Mit *Nitrocampher* ließ sich weder *Ferri-* noch *Chromisalz* darstellen, wohl aber *Co-Salz*, aus sd. verd. A. oder W. schöne lachsrote Nadeln. In organ. Medien leichter als in W. l., starke Rotation, kein Cottoneseffekt. $[\alpha] = 250^\circ$ (5940). (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 41. 627–36. 1922. Groningen.) GROSSFELD.

Guido Cusmano, *Über das Ketocineol*. V. (IV. vgl. Gazz. chim. ital. 49. II. 228; C. 1920. III. 259) Das *Ketocineol* läßt sich über die *Isonitrosverb.* leicht in das *Diketocineol* (I.) überführen, dessen Eigenschaften sich dem des Campher-



chinons, nicht denjenigen des *Buccocamphers* anschließen. Dieses Ergebnis ist eine weitere Stütze der früher geäußerten Ansicht, daß die (CH₃)₂C:-Brücke des

Camphers ohne wesentliche Änderung des Charakters durch die Brücke nach (II.) ersetzt werden kann. *Isonitrosoketocineol*, $C_{10}H_{15}O_3N$, mittels Äthylnitrit in Ggw. von HCl dargestellt, aus der Lsg. in wss. konz. NH_3 große gelbe Krystalle mit 1 Mol H_2O vom F. 90° . Sein Krystallw. verliert es leicht im Exsiccator, wasserfrei F. 132° . L. in A., Ae. u. w. W. — *Isonitrosoketocineolphenylhydraxon*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$, aus A. hellgelbe Krystalle, F. 186° . — Mit NH_4OH , HCl gibt das *Isonitrosoketocineol* 2 isomere *Dioxime des Diketocineols*, $C_{10}H_{15}O_3N_2$. Das Hauptprod. gibt aus A. Kryställchen vom F. 195° (Gasentw.), wl. in W., A. Eg. u. anderen Lösungsmm. Das Isomere ist ll. in A., woraus große rhomboedr. Krystalle, F. 160° , u. lagert sich beim Erhitzen über seinen F. in das höher schm. Isomere um. Dieses spaltet bei der Einw. von nitrosen Gasen auf seine äth. Lsg. W. ab unter B. des entsprechenden *Furazans*, $C_{10}H_{14}O_3N_2$, vom F. 59° . — *Diketocineol*, $C_{10}H_{14}O_3$ (I.) aus der Isonitrosoverb. mit $NaHSO_3$, in sd. Bzl. gelb l., woraus auf Zusatz einiger Tropfen W. große Rhomben mit 1 Mol H_2O , das im Vakuum über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. verloren geht, an der Luft schnell wieder aufgenommen wird. Ist ll. in A., Ae. u. W. Es reduziert nicht Fehlingsche Lsg. oder ammoniakal. Ag-Lsg., färbt sich nicht mit $FeCl_3$ u. liefert leicht das Dioxim vom F. 195° . Bei der Oxydation mit 2%ig. $KMnO_4$ -Lsg. bei $50-60^\circ$ entsteht in guter Ausbeute die *Cineolsäure*. (Gazz. chim. ital. 53. 195—200. Sassari, Univ.) OHLE.

William Murdoch Cumming, *Die Einwirkung von Ferrochlorid auf die Hydrochloride einiger organischer Amine*. Salze zweiwertiger, seltner drei- u. vierwertiger Metalle geben mit den Salzen organ. Basen Doppelsalze. Es sollte untersucht werden, ob dies auch mit $FeCl_2$ der Fall ist u. ob die etwa entstehenden Doppelsalze zur Trennung von o- u. p-Toluidin aus Gemischen beider benutzt werden könnten. Es zeigte sich, daß eine solche Trennung nicht möglich war (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1293; C. 1922. III. 1374). Vf. beschreibt die Eigenschaften u. die Darst. der verschiedenen kristallograph. Modifikationen von o- u. p-Tolidinhydrochlorid, sowie weitere Verss. mit den o-, m- u. p-Phenylendiaminhydrochloriden u. mit den Benzidin- u. o-Tolidindihydrochloriden. Die Untersuchungen ergaben, daß $FeCl_2$ diese Hydrochloride aus ihren Lsgg. ausfällt, mit Ausnahme der Phenylendiamine, daß dabei aber keine Doppelsalze gebildet werden. $FeCl_2$ fällt Benzidinmonohydrochlorid aus einer Lsg. des Dihydrochlorids, sowie ein o-Tolidindihydrochlorid mit $1\frac{1}{2} H_2O$. Beide Salze sind viel wl. in W. als die n. Dihydrochloride. Bestimmt wurde die Löslichkeit in W. von *Benzidin·HCl* zu 0,253 g in 100 ccm bei 17° , *Benzidin·2 HCl* 0,808 g in 100 ccm bei 17° , *o-Tolidin·2 HCl·1\frac{1}{2} H_2O* 2,25 g in 100 ccm bei 17° . Nach SCHIFF u. OSTROGOVICH ist die Löslichkeit in W. von *o-Tolidin·2 HCl* 5,76 g in 100 ccm bei 12° u. von *o-Tolidin·HCl* 0,880 g in 100 ccm bei 12° . Die Löslichkeit in 5%ig. HCl ist für *Benzidin·2 HCl* 2,25 g in 100 ccm bei 17° u. für *Benzidin·HCl* 9,36 g in 100 ccm bei 17° . (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 166—68. Glasgow.) RÜHLE.

Albesco, *Untersuchung einiger $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetrasubstituierter Propriophenone und der Produkte ihrer Spaltung unter dem Einfluß von Natriumamid*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1922. III. 1290.) Nachzutragen ist folgendes: β -Phenyl- β -p-tolyl-propriophenon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzalacetophenon u. p-Tolylmagnesiumbromid. Krystalle aus A., F. 96° , Kp_{12-13} 254° . L. in Ä., Bzl., wl. in A. — β -Phenyl- β -p-methoxyphenylpropriophenon, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Analog mit Anisylmagnesiumbromid. Krystalle aus A., F. 93° . — β -Phenyl- β -äthylpropriophenon, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle aus A., F. 58° , Kp_{14} 185° . Ll. in organ. Lösungsmm. — β -Methyl- β -methylenedioxyphenylpropriophenon, $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Piperonalacetophenon u. CH_3MgJ . Prismen aus Ä., F. 73° , Kp_{16} 240° . L. in A., Ä., Bzl. — β -Äthyl- β -methylenedioxyphenylpropriophenon, $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen aus

A.-Ä., F. 58°, Kp.₁₁ 233°. — β -Phenyl- β -methylenedioxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle aus Ä., F. 97°, Kp.₁₄ 280°. Ll. in Bzl. u. h. A. — α -Methyl- β , β -diphenylpropiofenon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Prismen aus A.-Ä., F. 102–103° (unkorr.), Kp.₁₄ 254°. — α -Äthyl- β , β -diphenylpropiofenon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle aus A.-Ä., F. 118°. — α -Methyl- β -äthyl- β -phenylpropiofenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle, F. 54–55°, Kp.₁₄ 194°. Ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — α , α -Dimethyl- β -äthyl- β -phenylpropiofenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Dickes Öl, Kp.₁₀ 187°. — α , β -Diäthyl- β -phenylpropiofenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln aus A., F. 68°. — α -Methyl- β -phenyl- β -p-tolylpropiofenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle aus A., F. 116°, wl. in Ä. u. Lg. — α -Äthyl- β -phenyl- β -p-tolylpropiofenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle aus A.-Ä., F. 131°, Kp.₁₃ 252°. L. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — α -Methyl- β -phenyl- β -p-methoxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle aus A., F. 128°, l. in h. A., wl. in Ä. u. Lg. — α , β -Dimethyl- β -methylenedioxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle aus Ä.-PAe., F. 70°. Ll. in Ae. u. Bzl., wl. in A. u. PAe. — α , α - β -Trimethyl- β -methylenedioxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Dickes Öl, Kp.₁₃ 231°. — α -Methyl- β -äthyl- β -methylenedioxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Öl, Kp.₁₆ 236°. — α , α -Dimethyl- β -äthyl- β -methylenedioxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Öl, Kp.₁₁ 235°. Wahrscheinlich unrein. — α , β -Diäthyl- β -methylenedioxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Öl, Kp.₁₃₋₁₄ 234–235°. — α -Methyl- β -phenyl- β -methylenedioxyphenylpropiofenon, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln aus A.-Ä., F. 128°.

α , α -Dimethyl- β -äthyl- β -phenylpropiofenon liefert bei Spaltung mit überschüssigem NaNH_2 folgende Prodd.: 2-Methyl-3-phenylpentan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 200°. α , α -Dimethyl- β -äthyl- β -phenylpropionamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Dickes Öl, verseifbar zu Dimethyläthylphenylpropionsäure. Krystalle aus Lg., F. 82°. L. in allen organ. Lösungsm. — Die Spaltung des α -Äthyl- β , β -diphenylpropiofenons liefert: α -Äthyl- β , β -diphenylpropionamid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, F. 151°, l. in A. u. Ä., u. α , α -Diphenylbutan, Kp.₁₀ 152°. — Die aus α , α , β -Triäthyl- β -phenylpropiofenon erhaltene α , α , β -Triäthyl- β -phenylpropionsäure schm. bei 68–69°. (Ann. de chimie [9] 18. 216–62. 1922.) RICHTER.

Herbert Henstock, Über die Löslichkeit des Phenanthrens in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Vf. hat mit großer Sorgfalt die Löslichkeit des Phenanthrens in einer Anzahl Lösungsm. zwischen –10° u. 30° bestimmt. Er hat dabei die Apparatur von BRÖNSTED u. PETERSEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2265; C. 1923. III. 802) mit gewissen Abänderungen benutzt. Die gefundenen Zahlen gibt folgende Tabelle wieder (g Phenanthren in 100 g Lösungen.) Die

	–10°	–5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
CH_3OH	0	0,60	1,20	1,80	2,40	3,00	3,60	4,20	4,80
PAe. (Kp. 60–85°)	0,8	1,60	2,40	3,20	4,00	5,00	6,60	8,40	10,60
A.	1,75	2,25	2,75	3,26	3,77	4,28	4,80	5,50	5,81
Eg.	—	—	—	—	—	5,00	5,80	6,60	7,80
CCl_4	5,50	6,10	7,60	9,80	12,66	15,80	19,00	22,50	26,20
Ä.	12,20	14,80	17,44	20,64	23,84	30,64	36,78	43,22	50,42
Aceton	15,70	20,00	25,50	31,02	36,54	42,50	51,94	63,50	77,46
Chlf.	21,20	22,70	25,50	29,60	34,30	39,90	46,60	54,60	64,20
Bzl.	—	—	—	29,86	36,66	44,06	51,70	60,32	69,68
CS_2	21,60	28,84	37,32	45,88	54,48	63,28	72,08	80,92	89,82

Zahlen bei 25° stimmen mit den von HILDEBRAND, ELLEFSON u. BEEBE (Journ.

Americ. Chem. Soc. 39. 2301; C. 1918. II. 4) bei der gleichen Temp. gefundenen gut überein, ausgenommen die Löslichkeit in CCl_4 , welche 14,5% niedriger gefunden wurde. Vf. haben daraufhin die Bestst. — und zwar bei sämtlichen Lösungsm. — nach einem veränderten Verf. vorgenommen, indem sie das betreffende Lösungsm. bei einer 10° über der Bestimmungstemp. liegenden Temp. mit einer gewogenen Menge Phenanthren sättigten, dann auf die Bestimmungstemp. abkühlten und die ausgeschiedene Substanz zur Wägung brachten. Dabei gab nur CCl_4 von den nach der üblichen Methode gefundenen abweichende Zahlen, u. zwar um so stärker, je tiefer die Temp. Dies Verh. des CCl_4 ist vorläufig nicht zu erklären. — Für jedes Lösungsm., vielleicht mit Ausnahme von Chlf , müßte unterhalb -10° eine Temp. angetroffen werden, bei der das Phenanthren unl. ist. Dieser Punkt wurde beim CH_3OH mit -10° erreicht. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2124—28. Okt. [21/7.] 1922. School Gardens.)

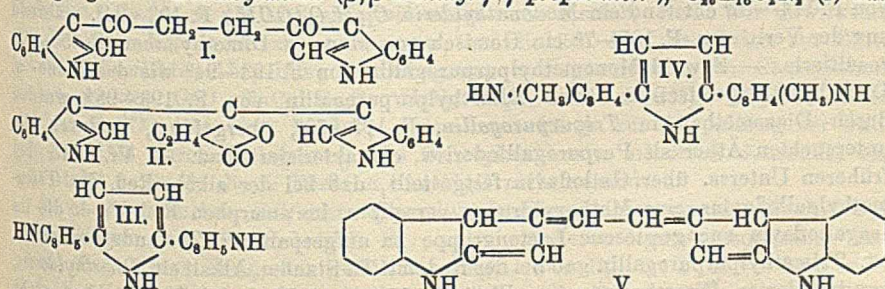
LINDENBAUM.

N. Wolf, *Über Furfural- und Difurfural- γ -methylcyclohexanon*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1469; C. 1922. III. 1225) Aus γ -Methylcyclohexanon werden unter den früher benutzten Bedingungen zwei Fraktionen erhalten, Kp.₂₀ 160—200° u. 200—230°. Nur die erstere kristallisiert teilweise zu *Furfural- γ -methylcyclohexanon* (nebenst. Formel), gelbliche Krystalle, F. 43°, all. — Mit CH_3ONa als Kondensationsmittel in CH_3OH bildet sich *s-Difurfural- γ -methylcyclohexanon*, gelbe Nadeln aus A., F. 94°, l. in Ä., wl. in k. A., PAe. Nebenher entstehen etwas Monofurfuralverb. u. nicht kristallisierbare Kondensationsprodd. — Vf. macht Vorschläge für eine rationellere Nomenklatur in der Furanreihe. (C. r. d. l'Academie des sciences 177. 197—99.) LINDENBAUM.

O. Dornier und J. Martinet, *Indin und Isoindigo*. (Vgl. LEBEVRE, Bull. Soc. Chim. de France [4.] 19. 111; C. 1916. II. 92.) Nach einer kurzen Besprechung der Arbeiten von ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. 24. 1. [1840], u. LAURENT (Journ. f. prakt. Ch. 25. 430) über Indin, von KNOPP (Journ. f. prakt. Ch. 97. 65. [1865], über α -Indin n. von WAHL u. BAGARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 716; C. 1919. I. 1575) über Isoindigo spricht Vf. auf Grund der Absorptionsspektren, deren Abbildungen beigelegt sind, die Vermutung aus, daß das Indin von LAURENT, das α -Indin von KNOPP u. das Isoindigo von WAHL identisch seien. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 33. 779—86. Besançon.)

NITSCHÉ.

G. Sanna, *Synthesen von γ -Diketonen in der Indolgruppe* (vgl. Gazz. chim. ital 52. II. 177; C. 1923. I. 1453). Bei der Einw. von *Bernsteinsäurechlorid* auf die *Mg-Verb. des Indols* entsteht lediglich das *Diindolyläthan* (I), nicht die Verb. (II). Ein analog (I) gebautes Prod. bildet sich auch aus α -Methylindol unter den gleichen Bedingungen. — *Diindolyläthan* (β, β -Diindolyl- γ, γ -propandion*), $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (I) aus



viel A. winzige Prismen vom F. 287°, wl. in Eg., sonst unl.; löst sich in w. Al-

* Soll wohl heißen *-butandion*. (Der Referent.)

kalien und scheidet sich beim Abkühlen wieder unverändert aus; 1. in H_2SO_4 anfangs mit gelber Farbe, dann rostrot, beim Erwärmen grün. *Ag-Salz*, $C_{20}H_{14}O_4N_2Ag$, schmutzigweißes Pulver. — Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf $140-50^\circ$ entsteht augenscheinlich *Diindolpyrrol*, $C_{20}H_{15}N_3$ (III.) aus Essigester + PAe gelbes Pulver vom F. 254° (Bräunung), sl. in A. u. Eg., unl. in Ae., PAe., Lg. — *Diindoläthandioxim*, $C_{26}H_{18}O_2N_4$, aus Bzl. prismat. Krystalle vom F. 305° . — *Dimethylketoläthan* (β, β -Di- α -methylindolyl- γ, γ -propandion), $C_{22}H_{20}O_2N_2$. Aus viel A. winzige Prismen vom F. 297° (Zers.), l. in Eg., sonst unl.; wl. in h. Alkalien, l. in H_2SO_4 mit blutroter Farbe, die beim Erwärmen über Violett in Purpurrot übergeht. Gibt ein amorphes Ag-Salz. — *Dimethylketoläthandioxim*, $C_{22}H_{22}O_2N_4$, aus A. Prismen vom F. 267° . — Bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf Dimethylketoläthan bei 140 bis 150° entstehen 2 Prodd.; das eine, in A. ll. ist ein gelbliches mikrokrystall. Pulver vom F. 237° , wahrscheinlich *Dimethylketolpyrrol*, $C_{22}H_{13}N_3$ (IV.), das andere, von der Zus. $C_{22}H_{16}N_2$ aus A. Tafeln vom F. 285° , dürfte der Formel (V.) entsprechen. (Gazz. chim. ital. 53. 177—82. Cagliari, Univ.) OHLE.

J. Herzig, Zur Kenntnis des Purpurogallins. Vf. legt auf Grund früherer Unters.-Ergebnisse die Gründe für u. gegen die Annahme einer nahen konstitutionellen Beziehung zwischen dem *Purpurogallin* u. *Galloflavin* dar. Die Einw. von Diazomethan auf die beiden Verbb., die beim Galloflavin zu einem schwach gelb gefärbten Tetramethylderiv., beim Purpurogallin zu einem intensiv gefärbten Trimethylderiv. führt, sowie die vom Vf. beobachtete leichte hydrolyt. Spaltbarkeit des Trimethylpurpurogallinkaliums, die beim Galloflavin kein Analogon hat, sprechen für einen verschiedenen Aufbau der beiden Stoffe. Demgegenüber wurde in mancher Hinsicht weitgehende Analogie im Verh. beider Verbb. konstatiert. Vf. untersuchte, ob die mit der Verseifung des Tetramethylgalloflavins zum Trimethyläther, eines Isogalloflavinderiv., verbundene Umlagerung in ähnlicher Weise auch bei weiterer Methylierung des Trimethylpurpurogallins zum Tetraäther stattfindet, bezw. ob letzterer noch ein Deriv. des Purpurogallins ist (vgl. PERKIN, Proceedings Chem. Soc. 18. 253—54; C. 1903. I. 401) und konnte feststellen, daß sowohl der Tri- wie Tetraäther Purpurogallinderiv. sind, da beide durch konz. H_2SO_4 in *Dimethylpurpurogallin* $C_{11}H_6O_3(OCH_3)_2$ übergeführt werden, aus CH_3OH -Nadeln, F. $193-95^\circ$. Daraus *Diäcetylderiv.*, $C_{11}H_4O(OCH_3)_2(OCOCH_3)_2$, durch konz. H_2SO_4 u. Acetanhydrid, aus CH_3OH , F. $180-81^\circ$. — Die Einw. alkoh. KOH auf Tetramethylpurpurogallin führte nicht zur Verseifung, sondern es resultierte die Verb. $C_{11}H_4O(OCH_3)_3(OC_2H_5)$, F. $114-16^\circ$. Umgekehrter Ersatz der Äthyl- durch die Methoxylgruppe durch methylalkoh. KOH war nicht möglich. — Ein Trimethylätherderiv. resultiert auch aus Trimethylpurpurogallin durch Kali u. Diäthylsulfat, F. $105-7^\circ$. Verwandlung in Tetramethylderiv. gelang auch hier nicht. — Durch konz. H_2SO_4 auf die Verb. von F. $114-16^\circ$ entstand ein *Monomethylderiv.* $C_{11}H_7O_4(OCH_3)$, F. $193-94^\circ$, während aus der Verb. von F. $105-7^\circ$ ein Gemisch von Mono- u. Dimethyläther, F. $158-62^\circ$ resultierte. — Sowohl Monomethylpurpurogallin von F. $193-94^\circ$ wie das Mono- u. Dimethyläthergemisch u. auch Dimethylpurpurogallin von F. $193-95^\circ$ wurden durch Diazomethan in *Tripurpurogallin*, F. $177-79^\circ$, übergeführt, wodurch alle untersuchten Äther als Purpurogallinderiv. charakterisiert sind. — Vf. hatte bei früheren Unters. über Galloflavin festgestellt, daß bei der alkoh. Red. des Tetramethylgalloflavins eine Methoxylgruppe verseift u. im amorphen Red.-Prod. die im Isogalloflavin nachgewiesene Lactongruppe im aufgespaltenen Zustande vorhanden ist. Trimethylpurpurogallin gab bei der Red. mit Zn-Staub u. Alkali ein *Dimethylderiv.*, krystallisiertes Dimethylpurpurogallin ein *Monomethylderiv.*; beide wurden nicht ganz rein erhalten und gaben mit Diazomethan Verbb. mit ungefährem Methoxylgehalt des *Trimethylpurpurogallins*. — Vf. untersuchte die Einw. von Alkalilauge in verschiedenen Konz. auf Purpurogallin, ohne einheitliche Rk.-Prodd. fassen zu

können. Bei der Red.-Methode von CLEMMENSEN blieb Purpurogallin unverändert. (LIEBIGS Ann. 432. 99—114.)

BOCK.

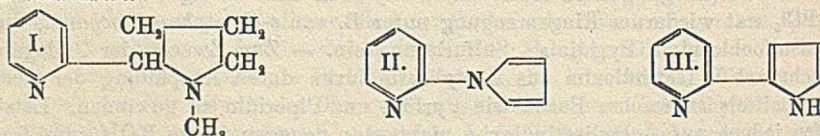
Ernst Beckmann und Erich Bark, *Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von Oximen in Amide*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1. 341; C. 1923. I. 660. 833.) Vff. untersuchten die Oxime von 2,3-Dimethylchromon, 1-Thio-2,3-dimethylchromon u. Isatin auf ihre Umlagerungsfähigkeit gegenüber den gebräuchlichen Umlagerungsagenzien PCl_5 , konz. H_2SO_4 , wasserfreie HCl , Acetylchlorid, Eg. u. Acetanhydrid u. Benzolsulfochlorid. Es wurde gefunden, daß das Oxim des 2,3-Dimethylchromons, dem von SIMONIS u. ELIAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 774; C. 1916. I. 1024) die Konst. eines Nitrosodimethylchromons erteilt wurde, durch die angegebenen Agenzien nicht umgelagert wurde. Durch H_2SO_4 fand Sulfurierung statt. Auch gelang die Abspaltung der Oximgruppe durch Kochen mit H_2SO_4 , NaOH , CH_3O , HCl , H_2SO_4 nicht, wie auch kein Phenylhydrazon oder Semicarbazon des Oxims dargestellt werden konnte. Danach ist das Rk. Prod. aus Dimethylchromon u. Hydroxylamin als Nitrosoderiv. aufzufassen. — Den Beweis für die Oximnatur des ebenfalls von SIMONIS u. ELIAS dargestellten 1-Thio-2,3-dimethylchromonoxims konnten die Vff. wegen der Empfindlichkeit des Oxims nicht erbringen; es konnte kein Umlagerungsprod. gefaßt werden. — Die von BORSCHKE u. JACOBS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 356; C. 1914. I. 890) vergeblich versuchte Umlagerung des Isatinoxims im Sinne einer Ringerweiterung, die zu einer Ringsprengung führte, versuchten Vff. unter anderen Rk.-Bedingungen zu erreichen, was jedoch ohne Erfolg war. Durch POCl_3 und PCl_5 trat wiederum Ringsprengung unter B. von *o*-Cyanphenylisocyanat, durch Benzolsulfochlorid in Pyridinlsg. Sulfurierung ein. — Zum Zwecke der Umlagerung versuchten Vff. Isatindioxim aus Acetylisatindioxim durch Abspaltung der Acetylgruppe mittels schwacher Basen wie Pyridin und Piperidin zu gewinnen. Letztere wirkten jedoch auf Acetylisatindioxim nicht ein; dagegen führte KOH zum *Isatinmonoxim*, Benzolsulfochlorid u. Pyridin unter Abspaltung der Oxim- u. Acetylgruppe zum Sulfurierungsprod. des Oxims. Durch Benzoilylierung des Acetylisatindioxims entstand das Benzoat des Isatinmonoxims. Die Darst. des Isatindioxims war also auf diesem Wege nicht möglich. — Die besonders gute Wirksamkeit von PCl_5 bei Umlagerungsrrk., die dem in dieser Verb. locker gebundenen Cl zugeschrieben wird, veranlaßten Vff. zur Unters. des Einflusses von mit fester haftenden Cl versehenen Substanzen — wie Metallchloride — auf Benzophenonoxim; doch wurden auch Sulfate und Oxyde in dieser Hinsicht untersucht. Es wurde gefunden, daß beim Zusammenschmelzen von Oxim mit KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , HgCl_2 , SbCl_3 , SbCl_5 in äquimolekularem Verhältnis Umlagerung in *Benzanilid*, F. 160—63° unter heftiger Rk. erfolgte; bei den letzten 5 Chloriden war die Umlagerung quantitativ, bei SbCl_5 in Chlf.-Lsg. bereits in der Kälte. Die Oxydationsstufe des Chlorids u. der Luftsauerstoff waren ohne Einfluß. NaCl war unwirksam, NH_4Cl sowie Nitrosylchlorid u. Phosgen, auf die äth. Lsg. des Oxims zur Einw. gebracht, bewirkten Abspaltung der Oximgruppe u. Regenerierung von *Benzophenon*; ebenso wirkten CaO , ZnO , Fe_2O_3 , HgO , Sb_2O_5 sowie $\text{Al}(\text{OH})_3$. Krystallwasserhaltiges ZnSO_4 war ohne Einfluß, wasserfreies führte zur Abspaltung der Oximgruppe. Das durch Umlagerung von Benzophenonoxim erhaltene *Benzanilid* war sehr stabil u. wurde durch Phosgen und H_2O nicht verändert.

Experimentelles. *Sulfurierungsprodukt des Dimethylchromonoxims* $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_6\text{S}$. Zähler Körper, l. in A., swl. in h. Eg., unl. in anderen organ. Lösungsmm. Aus alkoh. Lsg. durch Essigester gefällt u. umgel. aus Eg. ist F. 225°. Swl. in k., ll. in h. W.; aus letzterem umgel. liegt F. über 280°. Das Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{SAg}$ ist lichtempfindlich. — *o*-Cyanphenylisocyanat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})(\text{NCO}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2$. Öl. Kp._{12} 120°, farblose Nadeln, F. 61°. — *o*-Cyanphenylcarbaminsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ aus dem Isocyanat u. wenig 90%ig. A. in

der Wärme. Aus absol. A. Nadeln, F. 107°. — *Sulfurierungsprodukt des Isatinoxims*, $C_8H_6O_5N_2S$. Aus A. elfenbeinartige Blättchen, F. 130–31°, ll. in k. W. Aus dieser Lsg. fällt $HgCl_2$ einen weißen Nd. *o-Cyanphenylisocyanat* aus Acetylisatindioxim, PCl_5 u. $POCl_3$. Es findet zunächst Abspaltung der Acetyl- u. einer Oximgruppe statt unter B. von Isatinoxim, das durch PCl_5 die „2. Beckmannsche Umlagerung“ erleidet. — *Benzoat des Isatinoxims* aus Eg. Krystalle, F. 186°. (Journ. f. prakt. Ch. 106. 327–49. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM Institut f. Chem.) BOCK.

Erich Krause, *Über eine Methode zur Bromierung organischer Verbindungen (Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von K. W. Rosenmund und W. Kuhnemann)*. Vf. teilt mit, daß das von ROSENMUND u. KUHNEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1262; C. 1923. III. 386) als neu beschriebene Verf. zur gemäßigten Bromierung schon in zahlreichen Fällen von ihm u. seinen Mitarbeitern angewendet, auch die verringerte Reaktionsfähigkeit des in Pyridin gel. J₂ von ihm bereits erkannt worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1801. Berlin.) LINDENBAUM.

A. E. Tschitschibabin und J. G. Bylinkin, *Über α -Pyridylpyrrole*. Vf. berichten über Verss. zum Aufbau eines mit dem natürlichen Nicotin isomeren Prod., das sie *α -Nicotin* (I.) nennen, auf einem Wege, der dem von PICTET zur Synthese des Nicotins benutzten entspricht. *α -Aminopyridin* wird mit Schleimsäure zu II. kondensiert, dieses zu III. isomerisiert u. letzteres methyliert. Weiter ist die Synthese bisher nicht gededien. Die Pictetschen Versuchsbedingungen werden mehrfach verbessert.



Versuche. *N-[α -Pyridyl]-pyrrol*, $C_9H_8N_2$ (II.). Durch Dest. eines Gemisches von je 1 Teil *α -Aminopyridin* u. Schleimsäure mit 0,8 Teilen Al_2O_3 (Badtemp. allmählich bis auf 255° steigern, im ganzen 2–2½ Stdn.). Der ölige Teil des Destillats wird nach dem Trocknen in äth. Lsg. mit Benzoesäureanhydrid ½ Stde. erwärmt, dann wenig Ä. zugesetzt. Das Filtrat von den über Nacht ausgefallenen Krystallen (benzoyliertes Aminopyridin) wird nach Waschen mit NaOH dest. Fl., Kp_{11} 123°, Kp_{748} 250°. Die Lsgg. in Säuren werden beim Erwärmen purpurrot, ein mit HCl getränkter Fichtenspan blau gefärbt. — Chloroplatinat, $(C_9H_8N_2, HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallin. gelbes Pulver. — Pikrat, $C_9H_8N_2, C_6H_5O_7N_3$. Nadeln aus A., F. 141°. — *α -[α' -Pyridyl]-pyrrol*, $C_9H_8N_2$ (III.). Die Dämpfe von II. werden durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, das Prod. mit Pae. von Ausgangsmaterial befreit u. in A. mit Tierkohle gekocht. Prismen aus verd. A., F. 87–88°, ll. außer in W. Fichtenspanrk. blau. — Chloroplatinat (Nädelchen aus W.) u. Pikrat (gelbe Nadeln aus A., F. 221°) sind von gleicher Zus. wie bei II. — *N-Methyl α -[α' -pyridyl]-pyrrol (α -Nicotyrin)*, $C_{10}H_{10}N_2$. III. wird mit K₂-Draht in sd. Toluol (5 Stdn.) in das K-Salz überführt u. dieses mit Toluol-p-sulfosäuremethyl-ester in w. Bzl. umgesetzt (ca. 1 Stde.). Schließlich wird mit etwas methylalkoh. CH_3OK -Lsg. erwärmt, das Filtrat verdampft u. dest. Eigentümlich riechende Fl., Kp_{22} 149–150°, swl. in W., ll. in A. u. Ä. Fichtenspanrk. blau. — Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2, HCl)_2PtCl_4$. Dunkelorangefarbige Nadeln. — Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2, C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A., F. 138–139°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1745 bis 1749.) LINDENBAUM.

H. Hartridge und F. J. W. Roughton, *Die Geschwindigkeit, mit der Kohlenoxyd den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit Hämoglobin verdrängt*. Da diese durch die Gleichung: $CO + O_2Hb \rightleftharpoons O_2 + COHb$ (I) ausgedrückte Rk. sehr schnell verläuft, so können die üblichen gasanalyt. Methoden zur Messung der Reaktions-

geschwindigkeit nicht angewendet werden. Aus dem gleichen Grunde mußten die Versuchsbedingungen derart gewählt werden, daß die Zeit, die die Gasmoleküle brauchen, um die Hämoglobinmoleküle zu erreichen, sehr klein wird u. vernachlässigt werden kann. Daher wurde mit Hämoglobinsgg. (aus Schafblut hergestellt) gearbeitet. Nach HALDANE kann die Gleichgewichtsbedingung für die Rk. ausgedrückt werden durch die Gleichung $K \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{O}_2\text{Hb}] = [\text{O}_2] \cdot [\text{COHb}]$ (II), wobei K abhängig ist von der Belichtung derart, daß das Dunkelgleichgewicht bei Belichtung nach der linken Seite von (I) verschoben wird. Bringt man die belichtete Lsg. wieder ins Dunkle, so stellt sich das ursprüngliche Gleichgewicht wieder her, ein Vorgang, der sich messend verfolgen läßt und die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die O-Verdrängung stattfindet, gestattet. Dazu ist erforderlich: die Kenntnis der in 1 ccm der Lsg. enthaltenen Mengen von Hb, O_2 u. CO, sowie des Verhältnisses der Mengen von O_2Hb u. COHb in den beiden betrachteten Gleichgewichtslagen u. zu verschiedenen Zeiten während der Rk. Dieses Verhältnis läßt sich mit Hilfe des Reversionspektroskops leicht bestimmen. Die Best. erfolgen auf 2 verschiedenen Wegen. Das 1. Verf. besteht darin, daß man mit strömender Fl. arbeitet, die durch 2 rechtwinklig zusammengesetzte Röhren geleitet wird, von denen die vertikale in senkrechter Richtung von einer starken Bogenlampe belichtet wurde. Die Fl. strömte aus einem ca. 20 Liter fassenden hochgestelltem Vorratsgefäß herab, stieg dann das hellichtete Rohr aufwärts u. trat durch einen schmalen Spalt in das horizontale dunkle Rohr ein, in dem die Messungen erfolgten. Die Stromgeschwindigkeit wurde so bemessen, daß eine turbulente Strömung entstand, die durch eine in das Dunkelrohr eingefügte Drahtnetzspirale begünstigt wurde, wodurch eine nahezu konstante Zus. der Fl. im Querschnitt erhalten wurde. Die Stromgeschwindigkeit wurde zu Beginn u. am Ende jedes Vers. bestimmt. Die Messung des Verhältnisses COHb/ O_2Hb erfolgt an verschiedenen Stellen des Dunkelrohres, die mit zunehmender Entfernung vom belichteten Rohr steigenden Reaktionszeiten entsprechen. Die beiden Fehlerquellen dieser Methode, 1. die Intensitätsschwankungen des zur Bestrahlung verwendeten Bogenlichtes; 2. die unregelmäßige Bewegung der Fl. in der Dunkelröhre lassen sich durch geeignete Versuchstechnik so weit herabdrücken, daß sie keine wesentlichen Abweichungen der Resultate mehr bedingen. — Beim 2. Verf. wurden die Messungen an der ruhenden Fl. ausgeführt u. die Wanderungsgeschwindigkeit der Absorptionsbande im Reversionsspektroskop ermittelt. Zunächst wurde die Lage der Absorptionsstreifen im Dunkel- u. im Lichtgleichgewicht festgestellt, dann das Vergleichsspektrum auf einen zwischen den beiden Grenzwerten liegenden Skalenpunkt eingestellt u. die Zeit gemessen, die verfließt, bis der Absorptionsstreifen des Versuchsspektrums mit demjenigen des Vergleichsspektrums zur Deckung kommt. Die Zeit wird durch eine elektr. kontrollierte Stoppuhr gemessen. Die bei diesem Verf. auftretenden Fehlerquellen: 1. Temperaturschwankungen, 2. ungleichmäßige Belichtung der verschiedenen Schichten der untersuchten Fl. u. 3. die Ablesungsfehler bei den spekt. Messungen konnten auch hierbei weitgehend eingeschränkt werden. — Bzgl. der Einzelheiten der Versuchsanordnung u. der Berechnung der Resultate muß auf das Original verwiesen werden. — Die Geschwindigkeitskonstante für die Rk.: $\text{O}_2\text{Hb} + \text{CO} \rightarrow \text{COHb} + \text{O}_2$ wurde bei 16° nach der 1. Methode zu 0,51 u. 0,59, nach der 2. Methode zu 0,44 u. 0,40 gefunden, Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen der beiden Methoden liegen, daher $k_{16} = 0,5 \pm 0,1$. Ferner wurden ermittelt $k_1 = 0,1$ u. $k_{34} = 2,6$, woraus sich der Temperaturkoeffizient der Rk. für 10° zu 2,5 im Mittel berechnet. Bei der graph. Darst. dieser Ergebnisse mit $\ln k$ als Ordinate, $1/T$ als Abscisse erhält man in Übereinstimmung mit der Theorie eine gerade Linie. (Proc. Royal Soc. London [B.] 94. 336–67.)

OHLE.

S. Palkin, Die Synthese von Dicyanin A. 2,4-Dimethyl-6-äthoxychinolin (vgl.

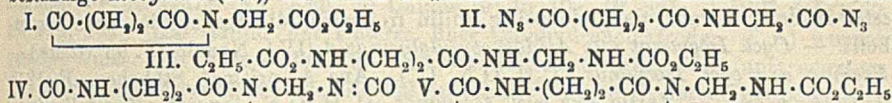
PALKIN und HARRIS, Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 704; C. 1922. III. 962) dient als Ausgangsmaterial zur Herst. von *Dicyanin-A* nach folgender allgemeiner Methode. Eine gewogene Menge von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wird mit 95%ig. A. 2 Min. lang gekocht, nach dem Abkühlen filtriert u. die berechnete Menge der Chinolinverb. darin gel. Zugeben von Chlf., erwärmen, abkühlen, absaugen des Reaktionsprod. u. waschen, zunächst mit je 10 ccm 95%ig. A. für 1 g Chinolinverb., dann mit 15–20 ccm Ä. zur Entfernung des A. u. schließlich mit 20–50 ccm W. zwecks Herauslösen aller Salze inkl. Na_2S . Nachwaschen mit 5 ccm A., 15–20 ccm Ä. u. trocknen an der Luft. Genaue Verss. ergaben, daß die besten Ausbeuten erhalten werden bei Anwendung von 1,5 ccm Chlf., einer Konz. der Na_2S -Lsg., wie sie durch Kochen von 25 g mit 100 ccm 95%ig. A. entsteht, auf 1 g Chinolinverb., Arbeitstemp. ca. 50° u. $\frac{1}{2}$ std. Erhitzung. (Ind. and Engin. Chem. 15. 379–81. Washington [D. C.] GRIMME.

A. Gutbier, *Über Halogenosalze des Rutheniums*. I. Vf. gelang die Herst. von Salzen der Reihe RuHal_3 , $2\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Hal}$, wenn er einen 4- bis 5-fachen Überschuß von RuCl_3 auf das organ. Ammoniumhalogenid wirken ließ u. die Konz. so wählte, daß eine Salzabscheidung erst beim Eindunsten der Lsg. bei Zimmertemp. im Vakuumexsiccator stattfand. Die Verbb. werden durch H_2O zersetzt. Als Lösungs- u. Reinigungsmittel werden Halogenwasserstoffsäuren verwandt. Da unmittelbare Aufklärung der Konst. undurchführbar ist, werden die Verbb. in Berücksichtigung der Formulierung entsprechender Verbb. von WEINLAND unter Verdoppelung der Formel u. Annahme eines mehrkernigen Anions u. einer Brückenbindung durch Halogenatome als μ -Dihalogenooktahalogenodirutheniate mit 4-wertigem komplexen Anion bezeichnet. — II. Hexahalogenorutheneate, also Derivv. der Ruthenium-(4)-halogenide mit 2-wertigem komplexen Anion werden durch Lsg. der unter (I.) beschriebenen Präparate in Halogenwasserstoffsäure u. Behandeln mit Cl- oder Br-Gas unter Kühlung erhalten.

Experimenteller Teil. μ -Dichlorooktachlorodirutheniate. *Propylen-diammoniumsalz*, $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}]$, dunkelrote Aggregate, wl. — α -*Piroliniumsalz*, $[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}]_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}]$, wl., fast schwarze Nadeln. — *i-Chinoliniumsalz*, $[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}]$, rötlichschwarze Nadeln. — μ -*Dibromooktabromodirutheniate*. *Äthylendiammoniumsalz*, $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_8]_2[\text{Ru}_2\text{Br}_{10}]$, schwarze Nadeln. — *Propylen-diammoniumsalz*, $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{Ru}_2\text{Br}_{10}]$, schwarze Kristalle. — α -*Piroliniumsalz*, $[\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}]_4[\text{Ru}_2\text{Br}_{10}]$, schwarze unregelmäßige Blättchen. — *i-Chinoliniumsalz*, $[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_4[\text{Ru}_2\text{Br}_{10}]$, schwarze Kristalle. — Hexahalogenosalze. *i-Chinoliniumhexachlororutheneat*, $[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_2[\text{RuCl}_6]$, grünlichschwarze Kristalle. — *Triäthylammoniumhexabromorutheneat*, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}]_2[\text{RuBr}_6]$, entsteht durch Einw. von Br-Dampf auf Verb. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}]_2[\text{Ru}_2\text{Br}_{10}]$, undurchsichtige bläulichschwarze Platten. — *i-Chinoliniumhexabromorutheneat*, $[\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{NH}]_2[\text{RuBr}_6]$, bläulichschwarze Kristalle. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 129. 83–88. Stuttgart, Techn. Hochsch.) ZICKERMANN.

Theodor Curtius und Wilhelm Rechtenberg, *Synthese des β -Alanins aus Succinylglycinester*. Vf. untersuchten, ob die von CURTIUS u. SIEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1430; C. 1923. III. 464) ausgearbeitete Methode der Synthese von α -Aminosäuren aus dem Hydrazid der entsprechenden Carbonsäure auch zur Darst. von β -Alanin brauchbar war. Ausgangsmaterial war *cycl. Succinylglycinäthylester* (I), der anstatt des Diglycinesters aus salzsaurem Glycinester u. Succinylchlorid durch Kochen in Bzl. (vgl. FRANZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2465; C. 1909. II. 593) erhalten wurde, u. der mit Hydrazinhydrat unter B. von *Hydrazidosuccinylglycinhydrazid* $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ anstatt des normalen Hydrazids reagiert. Durch Diazotieren des Hydrazids mit NaNO_2 u. verd. HCl entstand *Änidohernsteinsäureglycinazid* (II) u. daraus durch absol. A. des Urethan (III), das durch Hydrolyse mit konz. wss. HCl zum β -Alaninäthylesterechlorhydrat

führte. Die Isolierung des β -Alaninesters geschah durch Kondensation mit Benzolsulfochlorid, wodurch jedoch nur 30% β -Alanin als Benzolsulfo- β -alanin erhalten werden konnte. — Die Anwendung der ebenfalls von CURTIUS u. SIEBER angegebenen Methode, α -Aminosäuren direkt aus dem durch Diazotieren des Hydrazids der Carbonsäure erhaltenen Azid durch Umlagerung u. Hydrolyse in wss. Lsg. zu gewinnen, führte in diesem Falle nicht zum β -Alanin, sondern das Azid wurde unter Abspaltung von NH_3 zu *Bernsteinsäure* u. *Aminoessigsäure* verseift. — Aus dem Azid entstand durch Kochen in CCl_4 unter Entw. von N_2 das sehr unbeständige *Isocyanat* (IV.), das durch Erwärmen mit absol. A. nicht in das bereits



erwähnte Urethan, sondern in ein *cycl. Urethan* (V.) überging, was Vf. damit erklären, daß nur eine der Isocyanatgruppen beständig ist u. mit A. reagiert, während die andere unter Wasserstoffwanderung eine ringförmige Harnstoffgruppe bildet. Dieses Urethan gab bei der Hydrolyse β -Alanin, womit die Konst. erwiesen ist. — *Succinylidiglycinäthylester*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{COCH}_2)_2$, wurde analog der Methode von FRANZEN aus Glykokollester (anstatt des salzsauren!) u. Bernsteinsäurechlorid in Bzl.-Lsg. hergestellt, wobei jedoch nur 50% der angewandten Estermenge zur B. des Diglycinesters verwandt wurden. Dieser Diglycinester war identisch mit dem von CURTIUS u. PRINGSHEIM (Journ. f. prakt. Ch. 91. 22; C. 1915. I. 476) dargestellten; er geht durch Einw. von Hydrazinhydrat in *Succinylidiglycinhydrasid* über, das mit Benzaldehyd ein Kondensationsprod. gibt. In absol. alkoh. Lsg. wurde durch Hydrazinhydrat eine andere Sbst. — wahrscheinlich auch ein Hydrazid des Diglycinesters — erhalten, dessen Benzaldehydkondensationsprod. auch andere Eigenschaften hat als das erwähnte. — Nach diesen Unterss. kommen Vf. zu dem Schluß, daß die zur Synthese von α -Alanin sich eignende Methode zur Darst. von β -Alanin wegen der erhaltenen geringen Ausbeuten an dieser Sbst. u. wegen der umständlichen Isolierung der letzteren über das Benzolsulfo-Kondensationsprod. nicht brauchbar ist. — Vf. versuchten nach der Methode von CURTIUS u. SIEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1430; C. 1923. III. 464), *Äthylendiamin* aus dem Succindihydrazid über das Azid aus der Diazotierungsfl. direkt ohne Zwischenprodd. zu gewinnen, erhielten aber nur geringe Ausbeute, da nebenher das Azid ohne Umlagerung zu Bernsteinsäure u. N_3H verseift wurde. Aus dem Succindiazid entstand durch Kochen im indifferenten Medium unter N_2 -Entw. *Äthylenisocyanat* $(\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CO})_2$, aus dem sich an feuchter Luft Harnstoff bildete; es gab mit absol. A. *Äthylendiurethan* $(\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 113°. Mit W. reagierte Bernsteinsäureisocyanat unter CO_2 -Entw. u. B. von *Äthylenharnstoff*, F. 131°. Durch Stehen an feuchter Luft ging das Isocyanat in eine *Verb.* $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_2$ über. Aus Isocyanat u. Anilin in CCl_4 wurde *Äthylendiphenylharnstoff*, $(\text{CH}_2 \cdot \text{NHCONHC}_6\text{H}_5)_2$, erhalten, während das *n. Anilid der Bernsteinsäure*, F. 228°, aus Succinazid u. Anilin in Ä. entstand.

Experimentelles. *Cycl. Succinylglycinäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (I). F. 67°, anisotrope Prismen, ll. in W. u. A., swl. in Ä., Kp_{760} 198°. — *Hydrazidosuccinylglycinhydrasid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5$, aus verd. A.-Täfelchen, F. 167° (Zers.), ll. in W., schwerer in A., unl. in Ä. Überschuß von Hydrazinhydrat und gute Kühlung sind bei der Rk. erforderlich, sonst tritt B. eines Körpers von F. 210° ein. — *Dibenzalhydrazidosuccinylglycinhydrasid*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5 = \text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_5$. Aus verd. A.-Täfelchen, F. 218°, ll. in Eg., schwerer in W., unl. in Ä., A., Chlf. u. Aceton. — *Diacetonhydrazidosuccinylglycinhydrasid* $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_5$, Krystallpulver F. 174°, ll. in A., schwerer in Eg. u. unl. in Ä. — *Hydrazidosuccinylglycinhydrasiddichlor-*

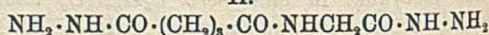
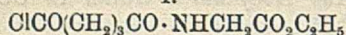
hydrat, anisotrope Nadelchen, F. 174°. — *Azidosuccinylglycinazid* (II.); Blättchen, die in der Flamme verpuffen. — *Urethan*, $C_{10}H_{19}O_5N_2$ (III.); aus A. anisotrope Prismen, F. 150–152° (Zers.), ll. in A., W. u. Aceton, unl. in Ä. — *Benzolsulfob- β -alanin*, F. 111°, aus III. mit konz. HCl (Wasserbad, Bombenrohr), Erhitzen mit NaOH u. Zusatz von Benzolsulfoclorid. — *Dianilid aus Azidosuccinylglycinazid*, $C_8H_5 \cdot NHCONHCH_2CH_2CONHCH_2CONHC_6H_5 = C_{18}H_{20}O_8N_4$, aus dem Azid in äth. Lsg. u. Anilin, aus verd. A.-Tafeln, F. 223–224°, ll. in Eg. u. A., unl. in W. Spaltung des Dianilids durch Erhitzen mit konz. HCl liefert *Phenyl- β -ureidopropionsäure*, Tafelchen, F. 172°. Aus dem Filtrat wurde *salzsaurer Glycinäthylester* isoliert, woraus, da gleichzeitig Anilin frei wird, die Konst. des Dianilids erhellt. — *Cycl. Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid* (IV.), Nadeln, F. 93° (Zers.) — *Urethan aus cycl. Isocyanat*, $C_8H_{13}O_4N_3$ (V.). Aus A. prismat. Stäbchen, F. 124°, ll. in A. u. W. — *Anilid aus cycl. Isocyanat*, $C_{12}H_{14}O_3N_4$, aus W. Krystallpulver, F. 183° (Zers.) — *p-Toluidid*, $C_{13}H_{16}N_4O_3$, aus verd. Eg. Stäbchen, F. 205°, ll. in Eg., schwerer in A. u. unl. in W. — *Succinylidiglycinäthylester*, $C_{13}H_{16}N_2O_6$, aus 3 g Succinylchlorid u. 9 g Glycinäthylester in 25 ccm Bzl. bei guter Kühlung, Aufkochen mit viel Bzl. u. Abfiltrieren. Aus A. prismat. Krystalle, F. 127°, ll. in A., Bzl. u. W., unl. in Ä. — *Succinylidiglycinhydrasid*, $C_8H_{16}O_4N_6$, aus verd. A. Tafelchen, F. 220°, ll. in W., swl. in absol. A. u. unl. in Ä. — *Benzylidenderiv*, aus verd. Eg, krystallines Prod., F. 238°, unl. in W., Aceton u. A., ll. in Eg. — *Hydrazid von F. 225°* aus Succinylidiglycinäthylester u. Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg., von gleicher Krystallform aus A. u. gleicher Löslichkeit wie das ohne Lösungsm. erhaltene. Kondensationsprod. mit Benzaldehyd hat F. 196° aus A. — *Äthylendiaminchlorhydrat*, $C_2H_{10}N_2Cl_2$, aus konz. HCl, rhomboedr. Tafeln, die bei 270° noch nicht schmelzen. Mit Pikrinsäure bekanntes Prod., F. 230°. — *Äthylenisocyanat*, $C_4H_4O_2N_2$, Kp₂₅ 75°, Kp₅₀ 105°. — *Verb. $C_6H_8N_8O_2$* aus viel W. Prismen, die bis 300° noch nicht schmelzen; unl. in Ä., A., Chlf. u. Bzl., swl. in W. u. Eg. — *Äthylendiphenylharnstoff*, $C_{16}H_{18}O_2N_4$, aus viel A. oder wenig Eg. Prismen, F. 245° (Zers.), ll. in Eg., swl. in A. u. unl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. 105. 289 bis 318. Heidelberg, Univ.)

BOCK.

Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg, *Synthese der γ -Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchten die praktische Verwertbarkeit der Methode von CURTIUS u. SIEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1430; C. 1923. III. 464) für die Synthese der γ -Aminobuttersäure. Durch Einw. von Glutarsäurechlorid auf salzsaures Glycinäthylesterchlorhydrat in Bzl.-Lsg. wurde anstatt des Glutarsäurediglycinesters das *Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters* (I) erhalten, das mit Hydrazinhydrat unter B. von *Hydrazidoglutarsäureglycinhydrasid* (II.) reagierte. Daraus entstand durch Diazotieren *Azidoglutarsäureglycinazid* (III), das in äth. Lsg. mit absol. A. in das *Urethan* (IV.) überging. Die Hydrolyse des

I.

II.



III.

IV.

$N_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_2$ $C_2H_5CO_2 \cdot NHCH_2NH \cdot CO \cdot (CH_2)_3NH \cdot CO \cdot C_2H_5$
 Uréthans durch konz. HCl im Bombenrohr lieferte *γ -Aminobuttersäurechlorhydrat*, jedoch nur in einer Ausbeute von 16% der Theorie; letztere war noch geringer bei der Hydrolyse durch alkoh. HCl. Vf. halten daher diese Synthese nicht für praktisch verwertbar.

Experimentelles. *Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters* $C_9H_{14}O_4NCl$ (I), gelbliches Öl, Kp₁₄ 179–180°. — *Amidoglutarsäureglycinamid* $C_7H_{13}O_3N_3$ aus dem Halbchlorid u. starkem Ammoniakw. durch 6-tägiges Stehen der Mischung unter Kühlung, aus verd. A. Nadeln, F. 188°, ll. in W., unl. in Ä. u. A. — *Hydrazidoglutarsäureglycinhydrasid* $C_7H_{13}O_3N_6$ (II.), aus A. u. W. Blättchen, F. 166° (Zers.),

ll. in W, schwerer in A., unl. in Ä. *Dichlorhydrat*, F. 190° (Zers.). *Dibenzalverb.* $C_6H_5CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CHC_6H_5 = C_{21}H_{23}O_3N_5$, aus A. mkr. kleine Nadeln, F. 220°. — *Acidoglutar säureglycinazid* (III.), farbloses Öl, das in der Flamme verpufft. — *Urethan* (IV.) $C_{11}H_{21}O_5N_3$, aus A. Blättchen, F. 143°, ll. in W. u. A., unl. in Ä. — *Salzsaure γ -Aminobuttersäureäthylester* $C_6H_{14}O_2NCl$, durch Auflsg. in A. u. Ausfällen Krystalle, F. 72°. (Journ. f. prakt. Ch. 105. 319 bis 326. Heidelberg, Univ.)

BOCK.

Einar Billmann und Hakon Lund, *Über das Reduktionspotential der Alloxanthine*. (Vgl. BILLMANN, Ann. de Chimie [9] 15. 109. 16. 321; C. 1921. III. 1009. 1922. I. 603.) Auf Grund der Unterss. über Chinhydronelektroden (l. c.) wurden analoge Verss. mit *Alloxanthin-* u. *Tetramethylalloxanthinelektroden* unternommen. Durch Potentialmessungen der Alloxanthinelektrode an Wasserstoffelektroden wurden die Reduktionspotentiale der Alloxanthine bestimmt. — Das zu den Verss. dienende Elektrodengefäß wird durch Abbildung u. genaue Beschreibung erläutert. Die zur Unters. dienenden Alloxanthine wurden vorher in dem Elektrodengefäß selbst durch Waschen mit der als Elektrolyten verwendeten Säure im CO_2 -Strom gereinigt. Bei der untersuchten Kette Pt/Alloxanthin, H'/H', H_2 /Pt entspricht die elektromotor. Rk. der umkehrbaren Gleichung (1): 1 Mol Alloxan (gel.) + H_2 (Gas) \rightleftharpoons 1 Mol Diallylsäure (gel.) + H_2O (fl.). Das Gleichgewicht ist dabei bestimmt durch $[H_2] = K \cdot \frac{[Diallylsäure]}{[Alloxan]}$. Daraus ergeben sich dieselben Folgerungen wie

im Falle der Chinhydrone. Das Reduktionspotential des *Alloxanthins*, bestimmt mit Hilfe der Kette Pt/Alloxanthin (fest), $1/10$ -n. H_2SO_4 | $1/10$ -n. H_2SO_4 | $1/10$ -n. H_2SO_4 , H_2 | Pt betrug, bezogen auf trockenen H_2 u. 760 mm, $\pi_{18^\circ} = 0,3696$ Volt, $\pi_{25^\circ} = 0,3664$ Volt. Diesen Potentialen entspricht ein Wasserstoffdruck von $10^{-12,8}$ Atm. bei 18° u. $10^{-13,4}$ Atm. bei 25°. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden des Chinhydrons zeigt eine sehr viel größere Affinität des Chinhydrons zum H als die des Alloxanthins. Die Reaktionswärme der Gleichung (1), aus π_{18} u. π_{25} errechnet, ist 23,2 Cal.

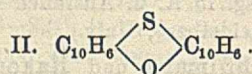
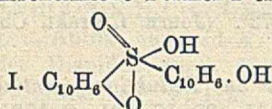
Das Reduktionspotential für *Tetramethylalloxanthin*, ermittelt durch die Kette: Pt | Chinhydrone, $1/10$ -n. H_2SO_4 | $1/10$ -n. H_2SO_4 | $1/10$ -n. H_2SO_4 , Tetramethylalloxanthin | Pt, beträgt $\pi_{18^\circ} = 0,3657$ Volt. Der Einfluß der Substitution des H durch die CH_3 -Gruppe wird an Hand einer Zusammenstellung der Potentiale der Alloxanthine u. Chinhydrone besprochen. (Ann. de Chimie [9] 19. 137—44. Kopenhagen, Univ.)

NITSCHÉ.

G. Powarnin und P. Tichomirow, *Über Molekularverbindungen von Diketopiperazin und Phenolen*. Diese Verbb. werden hergestellt, indem man eine Mischung von 10—15% ig. wss. Lsgg. des Diketopiperazins u. eines Phenols (mit oder ohne wss. H_2SO_4) einige Min. sieden läßt, den Nd. rasch mit k. W. spült u. aus möglichst kleiner Wassermenge umkrystallisiert. Andere Lösungsm. wirken zers., desgleichen die Erwärmung auf 130—140°. Die gefundenen Verbb.: *Dibrenzkatechindiketopiperazin*, $2C_6H_6O_2 \cdot C_4H_6O_2N_2$, *Diresorzindiketopiperazin*, $2C_6H_6O_2 \cdot C_4H_6O_2N_2$, *Monohydrochinondiketopiperazin*, $C_6H_6O_2 \cdot C_6H_6O_2N_2$ (lilagefärbte Blättchen; die zuerst entstehenden weißen Stäbchen sind sehr instabil), *Dipyrogalloldiketopiperazin*, $2C_6H_6O_3 \cdot C_6H_6O_2N_2$, *Didiketopiperazinprotocatechusäure*, $2C_6H_6O_2N \cdot C_7H_6O_4$. Die Verb. mit Phenol ist unbeständig, die mit Furfurol — goldgelbe Krystalle, noch nicht analysiert. — *o*- u. *m*-Diphenole bilden also Diphenolderivv., *p* Diphenole Monoderivv. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 40—46. 1920. Tomsk.) BIKERMAN.

O. Hinsberg, *Die Isomerie des β -Naphtholsulfids und seiner Derivate*. Vf. verschließt sich nicht den schwerwiegenden Gründen, welche LESSER u. GAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 963; C. 1923. I. 1579) für ihre rein strukturchem. Auf-

fassung der Isomerie der beiden β -Naphtholsulfide anführen. Bei den Deriv. versagt diese jedoch. Von den beiden β -Naphtholsulfonen, die mit den Sulfiden in direktem Zusammenhang stehen (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 323. 93. 297; C. 1915. II. 191. 1916. II. 482), müßte man nach LESSER u. GAD der Isoverb. die wenig wahrscheinliche Formel I erteilen.



Noch unanwendbarer ist das LESSER-GAD'sche Prinzip bei den beiden isomeren Naphthothiozinen, denen SMILES (Journ. Chem. Soc. London 103. 901; C. 1913. II. 779) die gemeinsame Formel II gegeben hat. Sie sind als Anhydride der beiden β -Naphtholsulfide zu betrachten u. stehen auch mit den Sulfonen in genet. Zusammenhang. Da hier eine strukturehem. Erklärung der Isomerie kaum möglich ist, dürfte die Annahme einer S-Isomerie wohl oder übel notwendig u. konsequent auch auf die Sulfide u. Sulfone zu übertragen sein. Beim β -Naphtholisulfid würden dann die beiden Naphtholreste eine abnorme Stellung zum S-Atom einnehmen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1735—36.) LINDENBAUM.

R. Lesser u. G. Gad, *Bemerkung zu unserer Abhandlung: „Die Isomerie des β -Naphtholsulfids und analoge Isomerien aromatischer o-Oxysulfide“* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 963; C. 1923. I. 1579). Vff. erklären — privaten Mitteilungen von v. AUWERS u. KEHRMANN zufolge — die Spiranform, welche für die gegen Hydrazine indifferenten Dehydrosulfide mit besetzter o-Stellung zum doppelt gebundenen O angenommen worden war, für nicht erwiesen, die chinoide Form, für welche auch die intensive Färbung der Körper spricht, vielmehr für ebenso wohl möglich. Das Ausbleiben der CO-Rkk. wäre nach KEHRMANN durch ster. Hinderung infolge o-Substitution zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1802. Charlottenburg.) LIND.

P. Job, *Über die von den Silbersalzen und dem Ammoniak sowie seinen Substitutionsprodukten gebildeten komplexen Ionen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 442; C. 1923. III. 297). Wie das Äthylendiamin bildet auch das Diäthylamin in konz. Lsg. (1 bis $\frac{1}{50}$ Mol. pro Liter) bei der Einw. auf die verd. Lsg. von AgNO_3 ($\frac{1}{5}$ bis 2×10^{-3} Mol. pro Liter) ein komplexes Ion von der Formel $\text{Ag}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$, dessen Beständigkeit etwas kleiner ist als diejenige des Äthylendiaminkomplexes. Auch die Existenz eines Monamins $\text{Ag}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ ist wahrscheinlich. Das Hexamethylentetramin bildet zwei komplexe Ag-Ionen: $\text{Ag}[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2$ u. $\text{Ag}[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, welche weit weniger beständig sind als die vorhergehenden. Endlich bildet konz. NH_3 mit dem Ag⁺ das komplexe Ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Die Änderung, welche die Gleichgewichtskonstante der Rk. $\text{Ag}^+ + 2\text{en} \rightleftharpoons \text{Agen}_2^+$ mit der Temp. erfährt, ist gering; sie wurde durch Messung der EK. einer Kette mit zwei Ag-Elektroden u. gleich konz. Lsgg. von AgNO_3 ermittelt, von denen die eine mittels W., die andere mittels der Lsg. von Äthylendiamin von der molaren Konz. E hergestellt war; die Messungen wurden bei zwei verschiedenen Temp. ausgeführt. Einzelne Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstante, die Affinität, ihren Temperaturkoeffizienten u. die Reaktionswärme sind im Original gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1805—7.) BÖTTGER.

R. Douris und G. Beytout, *Quecksilberverbindungen des Hexamethylentetramins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 311—13. — C. 1923. I. 681.) BEHRLE.

P. Rona, E. Schmerl und H. Zocher, *Über Gele des Chinins und seiner Derivate.* (Vgl. RONA u. TAKATA, Biochem. Ztschr. 134. 97; C. 1923. III. 67.) Aus dem mkr. u. ultramkr. Bilde der Gele von *Eucupinacetat*, *Optochinsulfat* u. *Chiniphosphat* geht hervor, daß sie aus äußerst feinen nadelartigen Teilchen von positiver Doppelbrechung aufgebaut sind. Diese Nadeln sind größtenteils zu selbständig

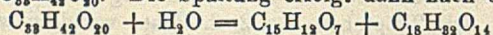
gewachsenen, nur ungefähr radialstrahligen, kugeligen Gallertklümpchen zusammengelagert, die im Polarisationsmikroskop ein dunkles Kreuz auf dunklem Grunde zeigen. Durch Zusammenschieben des Geles werden hauptsächlich die Gebiete zwischen den einzelnen Klümpchen deformiert, und es entstehen daraus längliche, weiche Bänder oder Blättchen von kräftiger Doppelbrechung. Es sind die gleichen Gebilde, wie sie in Alkaliurac- u. Manganarsenatgelen auftreten. — Der Gelbildung geht bei neutralem Eucupinacetat- u. bei Optochinsulfatlagg. die Abscheidung einer 2. fl. Phase voraus. Diese verschwindet durch Auflsg. oder durch Übergreifen der Gallertabscheidung. Die Tröpfchen der 2. fl. Phase wandern während des Wachstums der Gallerte in die Gelgebiete hinein. — Die Eucupinacetatgele sind wochenlang haltbar, lassen sich durch Erwärmen verflüssigen, wobei jedoch immer eine geringe Menge eines weißen Bodenkörpers zurückbleibt, u. erstarren beim Erkalten wieder. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur büßt jedoch die Fl. das Vermögen der Gallertbildung ein. Die Gele des Optochinsulfats werden im Laufe einiger Stdn., die des Chininphosphats im Verlaufe einiger Minuten krystallin. (Biochem. Ztschr. 137. 413—28. Berlin-Dahlem, Kais. Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie; Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) OHLE.

E. Glaser und M. Kraus, Über die Synthese des Äsculins. Synthese nach der Methode von MAUTHNER (Journ. prakt. Ch. 88. 764; C. 1914. I. 671) aus Äsculetin u. Acetobromglucose in alkal. Lsg., Verseifung des entstandenen Äsculetinglucotetraacetats mit NH_3 . — *Äsculetinglucotetraacetat*. Aus CH_3OH Säulen u. Drusen, F. 181—182°, zwl. in W., Ä., wl. in PAe, Chlf., Essigäther, Aceton, ll. in h. A u. CH_3OH , NH_3 , verd. Alkalien mit gelber Farbe. $[\alpha_D]^{11}$ in $\text{CH}_3\text{OH} = -21^\circ$. — Das synthet. *Äsculin* ist mit dem natürlichen ident. Es hat 2 aq, von denen $1\frac{1}{2}$ Mol. bei 100° abgegeben werden, $\frac{1}{2}$ Mol. erst beim Schmelzen entweicht, $[\alpha_D]^{11}$ in $\text{CH}_3\text{OH} = -146^\circ$. Das synthet. zeigt keine nennenswerte Fluorescenz, so daß die beim natürlichen beobachtete auf Zerfallsprodd. oder Verunreinigungen zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. 138. 183—91. Wien, Hygien. Unters.-Anst. d. Volksgesundheitsamtes.) WOLFF.

E. Glaser und S. Ueberall, Über die Synthese des Glucoprotocatechualdehyds. (Vgl. vorst. Ref.) Nach GRAFE (Biochem. Ztschr. 68. 1; C. 1915. I. 684) ist der Bitterstoff der Cichorie ein Glucosid, dessen Nichtzuckerkomponente wahrscheinlich *Protocatechualdehyd* ist. Vf. stellen *Glucoprotocatechualdehyd* aus Protocatechualdehyd u. Acetobromglucose u. Verseifung des gebildeten Tetraacetats mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ her. Der Glucoserest ist nach ihrer Annahme in die OH-Gruppe in p-Stellung zur CHO-Gruppe eingetreten. — *Protocatechualdehydglucotetraacetat*. Nadeln aus A., F. 179—180°, ll. in A, CH_3OH , Aceton, Essigäther, verd. Alkalien, wl. in Chlf., unl. in W., Ä., Bzl., Bzn. $[\alpha_D]^{11} = -49,5^\circ$. — *Glucoprotocatechualdehyd*. Nadeln aus Essigester, F. 73—74°, ll. in W., A, wl. in Essigester, unl. in Bzl., Aceton, Bzn. $[\alpha_D]^{11} = -36,21^\circ$. (Biochem. Ztschr. 138. 192—97. Wien.) WOLFF.

H. ter Meulen, Über Rutin, Sophorin und den durch Spaltung daraus entstehenden Zucker. Vf. hat nach der Feststellung, daß Rutin durch Rhamninase gespalten werden kann, den in diesem Glucosid vorhandenen Zucker, die Rhamnose, auf gleiche Weise bestimmt wie den Zucker des Sophorins. Die Methode beruht auf der Thatsache, daß die Schnelligkeit der Zers. eines Glucosids abhängt von der Ggw. des durch Hydrolyse daraus entstehenden Zuckers; Einzelheiten im Original. — *Rutin*, durch Ausziehen der Blätter (4 kg) von *Buta graveolens* mit sd. W., mkr. feine, gelbliche Nadeln, swl. in k. W. Ausbeute: 12 g. — *Rhamninaselg.*, durch Behandlung des pulverisierten Samens von *Rhamnus infectoria* mit k. W. — Vf. stellte außerdem fest, daß Rutin mit *Sophorin* identisch ist, was daraus hervorgeht, daß beide Glucoside durch Rhamninase mit gleicher Geschwindigkeit gespalten werden, die Gewichte der Ndd. gleich sind u. die Spaltung durch

Ggw. von Rhamnose in gleichem Maße verzögert wird, daß der F. beider nach Lufttrocknung bei 183° liegt, u. daß beide, bei 120° getrocknet, gleiche Mengen W. (8,4%) verlieren. — Damit müssen die dem Sophorin u. Rutin gegebenen Formeln geändert werden. FOEBSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 214; C. 82. 202) hat die aus Sophorin u. Rutin durch Hydrolyse erhaltenen, gelben Verb. für identisch erklärt u. ihnen die Formel $C_{15}H_{18}O_7$ gegeben. Durch Addition von einem Mol. Rhamnose $C_{18}H_{22}O_{14}$ u. Abzug von einem Mol. H_2O gelangt man für Sophorin u. Rutin zur Formel $C_{33}H_{42}O_{20}$. Die Spaltung erfolgt dann nach der Gleichung:



Sophoretin Rhamnose.

Die Richtigkeit der Formel der Glucoside wird durch Gleichheit der theoret. u. gefundenen Gewichtsmengen von Sophoretin bewiesen. Die Zahlen von WACHS, gefunden durch Hydrolyse mit H_2SO_4 , können nicht zu Grunde gelegt werden. V. hydrolysiert zweckmäßiger mit Rhamminase u. erhielt brauchbare Werte. *Rhamnose*, aus Sophorin mit Rhamnose wie auch nach TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 726; C. 99. II. 1100), in wss. Lsg. $[\alpha]_D - 41^\circ$, in 75%ig. alkoh. Lsg. $[\alpha]_D - 26^\circ 37'$, wird durch HCl bei 100° in *Rhamnose* u. *Galaktose* gespalten. Konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Das Enzym Rhamminase kommt außer in dem Samen von *Rhamnus infectoria* auch in den (billigeren) Samen von *Rhamnus Cathartica* vor. Es ist nicht enthalten in den Blütenknospen von *Sophora japonica* u. den Blättern von *Ruta graveolens*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 380—386. Delft.)

BOCK.

Kojiro Umetsu, *Untersuchungen über die Bindungsfähigkeit der Eiweißkörper für Farbstoffe*. Das Flockungs- bzw. Trübungsoptimum der Proteine wird durch saure Farbstoffe nach kleineren, durch bas. Farbstoffe nach größeren pH-Werten verschoben als denjenigen des isoelekt. Punktes. Nach der Größe dieser Verschiebung kann man die Farbstoffe in folgende Reihen anordnen: 1. für Casein u. saure Farbstoffe: Eosin < Alkaliblau = Wasserblau < Säurefuchsin < Pikrinsaures Na < Alizarinsulfosaures Na < Kongorot < Tartrazin < Naphtholorange. Für Casein u. bas. Farbstoffe: Methylenblau = Diaminoacridinchlorid = Trypflavin = Methylgrün = Pyronin = Nilblau = Safranin = Anilinblau = Paranitrophenol = Chrysoidin < Krystallviolett < Parafuchsin < Bismarckbraun. — 2. *Albumin* u. saure Farbstoffe: Pikrinsaures Na = Säurefuchsin < Alizarinsulfosaures Na < Wasserblau = Alkaliblau = Naphtholorange = Eosin = Tartrazin < Kongorot. *Albumin* u. bas. Farbstoffe: Paranitrophenol < Chrysoidin < Methylenblau < Trypflavin < Parafuchsin < Safranin < Anilinblau = Diaminoacridinchlorid = Krystallviolett < Pyronin = Methylgrün < Bismarckbraun = Nilblau. — 3. *Globin* (aus Rindsblutkörperchen) u. saure Farbstoffe: Pikrinsaures Na < Alkaliblau = Tartrazin < Alizarinsulfosaures Na < Wasserblau = Naphtholorange < Kongorot = Säurefuchsin < Eosin. *Globin* u. bas. Farbstoffe: Bismarckbraun < Chrysoidin < Anilinblau < Safranin < Methylenblau < Parafuchsin < Diaminoacridinchlorid < Paranitrophenol = Trypflavin < Nilblau < Pyronin = Methylgrün < Krystallviolett. Zur Herst. der gewünschten $[H^+]$ dienten entweder Na-Acetat-Essigsäure- oder $NH_3 \cdot NH_4Cl$ -Gemische. (Biochem. Ztschr. 137. 258—72. Berlin, Vereinigte Fabr. f. Lab.-Bedarf.)

OHLE.

John H. Northrop, *Notiz über die Reinigung und Fällung von Casein*. Bei der Methode von VAN SLYKE u. BAKER (Journ. Biol. Chem. 35. 127; C. 1919. I. 373) bildet sich leicht etwas denaturiertes Casein durch die Einw. der Säure. Man benutzt daher zur Endfällung besser Alkali u. erhält so ein von denaturiertem Casein freies Prod. Man fällt zuerst mit Säure nach VAN SLYKE, wäscht gründlich, suspendiert etwa 10 g in 1 Liter W., säuert mit HCl bis zu pH 2,5 bis 3 an u. gibt die dunkle Lsg. durch ein gehärtetes Filter, wenn nötig, mehrfach. Die Filtration

dauert mehrere Tage; sie ergibt ein völlig klares Filtrat, das das Casein enthält, mit nur schwachem Tyndallkegel. Man fällt durch Zusatz von NaOH bis zu pH 4,7, wäscht mehrfach mit dest. W. u. trocknet mit Aceton oder läßt es als feine Suspension unter Toluol. — Dieses Casein gibt eine fast wasserklare Lsg. in Säure wie in Alkali. Fällt man aus der alkal. Lsg. mit Säure, so entsteht eine milchige Suspension, die nur nahe bei pH 4,7 zentrifugiert oder filtriert werden kann. Man kann zwei ganz verschiedene Caseinlsgg. bei pH 5—7 u. bei 4,5—3 erhalten, je nachdem ob Säure oder Alkali zu dem Nd. von isoelekt. Casein oder zu der Caseinlsg. gegeben wird. (Journ. Gen. Physiol. 5 749—50. Rockefeller-Inst.) WOLFF.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

K. H. Bauer und R. Hardegg, *Untersuchungen über das Perillaöl*. Perilla Ocyroides, Ostasien, Amerika, liefert 36—46% Öl (LEWKOWITSCH, Analyse der Öle u. Fette II, 22), die bisher gefundenen Kennzahlen werden im wesentlichen bestätigt. Die gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren wurden über die Pb-Salze getrennt, die gesätt. als Mg-Salze nach HEINTZ fraktioniert u. Palmitinsäure nachgewiesen. Durch Oxydation der ungesätt. Säuren mit $KMnO_4$ -Lsg. nach HAZURA wurden i. u. n. Linusinsäure, Tetraoxystearinsäure u. ein Gemisch von Hexaoxystearinsäuren erhalten. Daraus, daß keine Dioxystearinsäure entsteht, wird gefolgert, daß keine Ölsäure-Glyceride im Perillaöl vorhanden sind. Das Gemisch der Hexaoxystearinsäuren wurde über die Methylester zerlegt. Tetraoxystearinsäure F. 135—140° wurde in untergeordneter Menge isoliert. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 301—305. Stuttgart, Techn. Hochschule.) KANTOROWICZ.

K. H. Bauer, *Untersuchungen über das Perillaöl*. 2. Mitteilung (1. vgl. vorst. Ref.) Die über die Pb-Salze isolierten ungesätt. Fettsäuren des Perillaöls wurden in Ae.-Eg.-Lsg. bromiert. Die darin l. Bromide ergaben nach Entbromen u. Oxydation nach HAZURA Dioxystearinsäure, so daß die Ggw. von Ölsäure im Perillaöl bewiesen wird. Die in Ae.-Eg. unl. Bromide der ungesätt. Fettsäuren des Perillaöls entstammen dem Linolensäure-Anteil u. sind wahrscheinlich mit der aus Leinöl-Linolensäure dargestellten Hexabromstearinsäure identisch. Wird die Hexabromstearinsäure aus Perillaöl entbromt, so scheidet diese Linolensäure bei erneuter Bromierung nur 14% unl. Bromid ab, ist also mit der ursprünglichen Linolensäure nicht mehr identisch. Bei der Oxydation nach HAZURA verhalten sich die Linolensäuren des Perilla- u. Leinöls verschieden. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 9—11. Stuttgart, Techn. Hochschule.) KANTOROWICZ.

M. A. Piutti, *Über die gleichzeitige Existenz optisch aktiver Asparagine in den Lupinenkeimlingen*. Das vom Vf. in Wickenkeimlingen aufgefundene *d*-Asparagin soll nach PRINGSHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 89—95; C. 1910. II. 1701) erst bei der Verarbeitung der Säfte aus *l*-Asparagin u. nicht in der Pflanze entstanden sein. Bei der Nachprüfung konnten zwar durch längeres Kochen einer wss. Lsg. von 34 g *l*-Asparagin 0,545 g *d*-Asparagin erhalten werden; dagegen war bei längerem Erwärmen auf 55° keine Umwandlung zu beobachten. Infolgedessen wurden zum Beweise, daß beide Formen gleichzeitig in den Pflanzen existieren können, die aus den Keimlingen der Lupine (*lupinus albus*) ausgepressten Säfte bei 40° nach 2 verschiedenen Methoden verarbeitet. Beide Methoden lieferten neben *l*- auch *d*-Asparagin. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 33. 804—06.) NITSCHÉ.

Nicolaus N. Iwanow, *Über das Viscosin der Pilze*. Aus unreifen Fruchtkörpern von Lycoperdon piriforme wurde durch Auspressen u. Behandlung des erhaltenen Schleimes mit A. ein Viscosin in einer Menge von 11—25% der Trockensubstanz abgechieden. Es enthält 6,12—6,51% N u. 0,98—1,14% P. Nach der

Hydrolyse mit konz. HCl in Ggw. von SnCl_2 , reduziert die Fl. nach Entfernung des Sn stark Fehlingsche Lsg. u. enthält den N zu 92,1% in Form von Amino-N (bestimmt nach VAN SLYKE). Das Hydrolysat enthält *Glucosamin*, das als Phenylharnstoffderiv. abgeschieden u. durch Überführung in die Anhydridverb. vom F. 212° durch Kochen mit 20%ig. Essigsäure identifiziert wurde. *Glucose* u. *Aminosäuren* sind unter den Spaltungsprodd. nicht vorhanden. Der P ist als H_3PO_4 salzartig gebunden. Demnach dürfte das *Viscosin* als ein Kondensationsprod. des *Glucosamins* aufzufassen sein. — Durch Behandlung der nacheinander mit Ae., A., W. erschöpfend extrahierten trockenen Pilze mit ca. 3%ig. HCl bei Zimmertemp. wurden Substanzen gewonnen, die einen zwischen 5,37—6,72% schwankenden N-Gehalt u. 0,94—3,94% P-Gehalt aufwiesen u. bei der Hydrolyse *Glucosamin* lieferten, daher zur Gruppe der *Chitosane* zu zählen sind. Auf Grund dieser Ergebnisse u. von Literaturangaben anderer Autoren läßt sich der Abbau des Chitins in Pilzen durch folgende Übergangsstadien charakterisieren. Chitin \rightarrow *Viscosin* \rightarrow *Chitosane* \rightarrow *Lycoperdine* \rightarrow *Glucosamin*. (Biochem. Ztschr. 137. 320—30. Petersburg. Univ.) OHLE.

Nicolaus N. Iwanow, *Über die Natur des Eiweißstoffes der Pilze*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Behandlung der mit Ae., A. u. W. extrahierten Pilzsubstanz von *Lycoperdon piriforme* mit 2%ig. H_2SO_4 bei 100° oder mit Pepsin lassen sich 2 Stoffe erhalten, von denen der eine in 80%ig. A. unl. ist u. einen N-Gehalt von 6,4 bis 6,7% neben variablen Mengen von P aufweist, bei der Hydrolyse *Glucosamin* liefert u. demnach als ein *Chitosan* anzusprechen ist. Das 2. Prod. ist in 80%ig. A. ll. u. daraus mit Ae. fällbar, hat einen N-Gehalt von 16,62—16,75%, gibt die Farbenrk. auf Eiweiß, wird aus seiner was. Lsg. durch $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Phosphorwolframsäure u. Bleiessig gefällt u. enthält 8,64% des Gesamt-N in Form von Amino-N. Es ist demnach als ein Pepton aufzufassen. Nach der Hydrolyse mit 30%ig. H_2SO_4 werden 58,1% des Gesamt-N durch Phosphorwolframsäure gefällt. In diesem Nd. wurden *Arginin* u. *Histidin* als Pikrolonate, *Lysin* als Pikrat nachgewiesen. — Durch Extraktion der Pilzsubstanz mit 24%ig. HCl bei 100° (1,5 Stdn.) wurde ein durch A. vollständig fällbares Prod. erhalten, mit einem N-Gehalt von 12,22% N, das bei weiterer Hydrolyse in die beiden oben genannten Komponenten zerfiel. Der Eiweißkörper des Pilzes ist daher als P-haltiges Glucoprotein zu betrachten. (Biochem. Ztschr. 137. 331—40. Petersburg, Univ.) OHLE.

J. Wlodek, *Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Düngemittel auf den Chlorophyllkoeffizienten*. Spektrometr. Unters. über den Einfluß des Vorhandenseins oder des Fehlens der einzelnen Pflanzennährstoffe, sowie des Lichtes auf die Lage u. Breite der Absorptionsbänder der 2 Komponenten des *Chlorophylls*, des *Neochlorophylls* u. des *Allochlorophylls*. (Extrait Bull. Acad. polon. Sciences Lettres 1920; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2 A. 222—23.) BERJU.

Muriel Wheldale Onslow, *Oxydierende Enzyme*. VI. *Eine Mitteilung über Tyrosinase*. Alle untersuchten Pflanzen, die Tyrosinase enthalten, haben auch die Melanin liefernde Oxydase. Tyrosinase scheint aus verschiedenen Enzymen zu bestehen, einer W. abspaltenden, einer Carboxylase u. einer Oxydase. Die letzte wieder besteht aus Oxygenase, Peroxydase u. einer arom. Substanz, die durch A. entfernt werden kann. Auch ohne sie entsteht 1,2,4-Dioxyphenylalanin aus Tyrosin bei Ggw. von aktivem O_2 . — Die in Pflanzen auftretende p-Kresolrk. scheint eine reine Oxydaserk. zu sein. Es enteteht eine o-Dioxyverb., die bei Anwesenheit von Peroxydase aktiven O_2 bildet, so daß Guajac gebläut wird. — Tyrosinase verliert an Wrkg. durch die l. Zersetzlichkeit der Oxygenase. H_2O_2 aktiviert Tyrosinase wieder etwas. (Biochemical Journ. 17. 216—19.) MÜLLER.

D. Maestrini, *Beitrag zur Kenntnis der Enzyme*. IX. *Über die Widerstandsfähigkeit einiger Enzyme der gekeimten Gerste beim Altern*. (VIII. vgl. Atti R. Accad.

dei Lincei, Roma [5] 31. II. 161; C. 1923. I. 1374; Arch. ital. di biol. 71. 74; C. 1923. III. 497.) Im allgemeinen wurde festgestellt, daß sich die Enzyme im trocknen Zustand, also in den bei 40° getrockneten Samen, besser halten als in den 0,3% HCl enthaltenden wss. Extrakten. Die *Amylase* u. *Katalase* der gekeimten Gerste scheinen nach 4 Jahren in ihrer Wirksamkeit noch nicht wesentlich geschwächt zu sein, die *Proteasen* haben nach dieser Zeit einen großen Teil ihrer Wirksamkeit verloren u. die *Lipasen*, das *Emulsin* u. die *Oxydasen* sind schon nach 2 Jahren völlig unwirksam geworden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 397 bis 98.) OHLE.

Karl Josephson, *Über die Reinigung von Hefen-Saccharose.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 446; C. 1923. I. 1331.) Die Verss. wurden mit einer Unterhefe H u. mit einer Oberhefe R ausgeführt, die sich im allgemeinen ziemlich ähnlich verhielten, jedoch lieferten die aus Hefe H gewonnenen Präparate geringere Minutenwerte als die aus Hefe R bereiteten. Es erwies sich als vorteilhaft, die 1. Tonerdeadsorption nicht im Autolysesaft vorzunehmen, sondern erst nach der Fällung des Ferments mit A. (a), durch deren Wiederholung übrigens keine besonderen Vorteile erzielt werden. Die Tonerdeadsorption wird mit dem nach WILLSTÄTER u. RACKE (LIEBIG'S ANN. 425. 72; C. 1922. I. 200) mit NH₃ in der Siedehitze gefällten Präparat in Ggw. von 20–30% A. in der Weise ausgeführt, daß nicht alle Saccharase, sondern nur ca. 90% derselben ausgeschieden wird, da dann die Elution reinere Lsgg. liefert. Zu diesem Zweck diente 10–15%ig. Rohrzuckerlsg. mit 1% KH₂PO₄, die 70–80% der adsorbierten Saccharase liefert. Die zur Befreiung von Rohrzucker u. Phosphat angewendete Dialyse dauerte 3–6 Tage mit einem Verlust von 20–30% an Ferment. Erhaltene Lsg. (A). Die dann folgende Kaolinadsorption wurde aus 0,04-n. essigsaurer Lsg. vorgenommen u. das Ferment mit stark verd. Sodalsg. (pH = ca. 9) eluiert, was mit großen Verlusten verbunden ist. (K) Ausbeute nur ca. 30% der Tonerde-Elution. Durch eine 2. Tonerdeadsorption wurde der Reinheitsgrad weiter erhöht. Als Beispiel des Reinigungseffekts sei ein aus der Unterhefe H hergestelltes Präparat angeführt. Die Zahlen bedeuten die Minutenwerte. Autolysesaft I 114; Ia 24,7; IaA 2,3; IaAK 0,91; IaAKA 0,58. — Eine weitere Adsorption mit Kaolin hat keine Erhöhung des Reinheitsgrades zur Folge. — Elektrolyt. hergestelltes Cu(OH)₂ adsorbiert aus wss.-alkoh. Lsg. die Saccharase in sehr hohem Grade, doch läßt sich durch Behandlung des Adsorbates mit H₂S das Ferment nicht wieder in Freiheit setzen. — Von *Kohlepulver* wird die Saccharase nicht adsorbiert. Auch die Verunreinigungen werden dadurch nur in ganz geringem Maße vermindert, der Minutenwert sank von 0,91 auf 0,86. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 26. 1–21.) OHLE.

Em. Emmanuel, *Die attische „Komara“ (die Beeren des Eräbeerbaumes).* *Komara* oder *Kumara* werden die scharlach- bis dunkelroten Beeren von *Arbutus Uedo* L. genannt, die in Athen von Straßenhändlern als Genußmittel verkauft werden. Die Früchte gleichen großen Erdbeeren, haben süßen Geschmack, sind geruchlos und wurden einst zur Darst. eines alkoh. Getränkes benutzt. Die Samen sind hirsekorn groß u. mit einer feinen Haut überzogen. Die Früchte enthalten (%): 73,408–74,487 W., 0,744–0,974 Säure (als Apfelsäure), 1,814–1,863 Pektinstoffe, 10,61–11,37 Zucker vor bzw. 15,71–16,11 nach der Inversion, 0,811–1,018 Gesamt-N, 0,653–1,119 Asche. Alkalität der Asche (cem n.-Lauge) 2,05–4,27 %. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 95–96. Athen, Univ.) DIETZE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Fumiwo Hemmi, *Die Gärung von Glucose und Fructose durch Trockenhefe bei Gegenwart von Phosphat und Sulfid.* Mit der Neubergschen Sulfid-Abfangemethode bekommt man die gleichen Mengen CH₃CHO ohne oder bei Ggw. von

K_2HPO_4 durch Gärung von Traubenzucker oder Lävulose. (Biochemical Journ. 17. 327—33. LISTER-Inst.) MÜLLER.

Herbert Davenport Kay, *Die Reversibilität der Ureascwirkung der Sojabohne*. Man kann aus einer wss. Lsg., die aktive Urease, Ammoncarbonat u. -carbamat enthält, wenn das Ferment nicht geschädigt wird, Harnstoff isolieren. Es wurde bewiesen, daß er nur durch reversible Fermentwrkg. aus diesen Ammonsalzen entstanden sein kann. (Biochemical Journ. 17. 277—85. LISTER-Inst.) MÜLLER.

A. I. Smirnow, *Über die Synthese der Säureamide in den Pflanzen bei Ernährung mit Ammoniaksalzen*. Etiolierte Pflanzenkeimlinge aus Samen mit hohem Gehalt an Reservekohlehydraten (Gerstensamen) zeichnen sich durch eine sehr energ. Assimilation des Ammoniak-N aus, der in Amid-N (Asparagin) umgewandelt wird. Bei hungernden Pflanzen verläuft die Ammoniak-N-Aufnahme am intensivsten während der ersten Tage der Entw., wird mit zunehmendem Alter der Keimlinge infolge Verbrauchs der Kohlenhydrate bei der Atmung immer schwächer und kann schließlich ganz eingestellt werden, wenn der Kohlehydratgehalt eine bestimmte Grenze unterschreitet. — Ca Salze begünstigen in der 1. Periode die B. von Asparagin, bei eintretendem Mangel an Kohlehydraten hemmen sie die NH_3 -Assimilation und fördern außerdem den Eiweißzerfall. — Die etiolierten Keimlinge der an Reservekohlehydraten armen Samen der Lupine (*Lupinus angustifolius*) nehmen bei der Ernährung mit Glucose unter sterilen Bedingungen bedeutende NH_3 -Mengen auf, jedoch enthielten die Gewebe dieser Pflanzen bedeutend weniger NH_3 -N als diejenigen, die nur durch Mineralsalze ernährt wurden, dagegen mehr Asparagin-N u. Eiweiß-N. In 13-tägigen Keimlingen fand sich auch ein erhöhter Gehalt an Aminosäuren, der aber in späteren Perioden zu Gunsten des Eiweiß-N abnimmt. Charakterist. ist das Verhältnis: Asparagin-N/Ammoniak-N, das bei Ernährung der Keimlinge mit Glucose + NH_4 -Salzen etwa doppelt so groß ist als bei alleiniger Ernährung mit den letzteren. — Aus diesen Verss. ergibt sich, daß das verschiedene Verh. der etiolierten Keimlinge höherer Pflanzen gegen Ernährung mit NH_4 -Salzen im kausalen Zusammenhang steht mit dem verschiedenen Gehalt an im Samen aufgespeicherten Kohlehydraten. Dieses Verh. kann in beliebigem Sinne geändert werden, indem man den Keimlingen künstlich Kohlehydrate zuführt oder umgekehrt dieselben entzieht. — Um einen Einblick in den Mechanismus dieses Vorganges zu bekommen, hat Vf. mit Mais Verss. angestellt, in denen er die Glucose durch *Äpfel-* bzw. *Bernsteinsäure* ersetzte. Die auch in diesen Fällen beobachtete Erhöhung der Asparaginbildung weist darauf hin, daß diese Säuren als Zwischenprodukt bei der Asparaginsynthese aus Glucose eine Rolle spielen. In einer Beilage beschreibt Vf. ausführlich das von ihm angewendete Verf. zur Züchtung von Pflanzen unter sterilen Bedingungen in großem Maßstab, das er in Anlehnung an die Methoden von CHUDIAKOW u. PETROW ausgebildet hat. (Biochem. Ztschr. 137. 1—34. Petrowskoje-Rasumowskoje, Landwirtsch. Akad.) OHLE.

Nicolaus N. Iwanow, *Über den Harnstoffgehalt der Pilze*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 135. 1; C. 1923. III. 630.) Vf. bestimmt bei verschiedenen Pilzen den Harnstoffgehalt u. findet zu Beginn der Reifungsperiode folgende Maximalwerte: *Lycoperdon saccharum* 2,85%, *L. piriforme* 4,62%, *L. gemmatum* 10,70%, *L. molle* 9,22%, *L. marginatum* 5,84%, *L. echinatum* 1,16%, *Bovista nigrescens* 11,16%, *Psalliota campestris* 6,18%, *Ps. pratensis* 1,61%, *Pholiota spectabilis* 2,45%, *Cortinarius violaceus* 0,51%. Die Werte beziehen sich auf das Trockengewicht der Pilze. (Biochem. Ztschr. 136 1—8. Petersburg, Univ.) OHLE.

Nicolaus N. Iwanow, *Über die Bildung des Harnstoffs in Pilzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Harnstoff bildenden Pilze benutzen zur Synthese dieser Verb. NH_3 , das ihnen in Form von NH_4 -Lactat zugeführt wurde. Die Neub. des Harnstoffs findet jedoch nur im lebenden Zustand statt, gleichgültig ob die Pilze vom Mycel ent-

fernt wurden oder nicht. Durch Erhitzen von zerkleinerten Fruchtkörpern mit einer wss. Lsg. von NH_4Cl konnte indessen keine Vermehrung des Harnstoffs festgestellt werden. Dadurch wird die von FOSSE angenommene B. des Harnstoffs aus Cyansäure + NH_3 sehr in Zweifel gezogen. (Biochem. Ztschr. 136. 9—19. Petersburg, Univ.)

OHLE.

Marian Irwin, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Eindringen von Farbstoffen.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 223; C. 1923. 1. 771.) In Pufferlsg. von pH 9 steigt der pH des Saftes lebender Zellen von *Nitella* langsam von 5,6 auf 6,4. Bringt man die lebenden Zellen in 0,002% ig. Lsg. von Kresylblau mit wechselndem pH (von 6,6 bis 9), so steigt der Grad des Eindringens von Farbstoff mit dem des pH , was auf Anwachsen akt. Proteins (oder eines anderen amphoterer Elektrolyten) in der Zelle, der mit dem Farbstoff zusammentreten kann, zurückgeführt wir. (Journ. Gen. Physiol. 5. 727—40. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.)

WOLFF.

Hans Geilinger und Karl Schweizer, *Über das Wesen der Neutralrotreaktion in Bakterienkulturen. I.* Die säureliefernde Substanz in Neutralrotnährmedien ohne Zuckerzusatz ist nicht im Agar zu suchen, sondern, wenn überhaupt vorhanden, im Fleischextrakt. Die verbessernde Wrkg. des Agarzusatzes schreiben Vf. einstweilen ausschließlich der Schaffung anaerober Verhältnisse zu. (Biochem. Ztschr. 138. 72—91. Bern, Eidgenöss. Gesundheitsamt.)

WOLFF.

Hans Geilinger und Karl Schweizer, *Über das Wesen der Neutralrotreaktion in Bakterienkulturen. II.* (I. vgl. vorst. Ref.) Aus den Verss. geht hervor, daß es sich bei der genannten Rk. keineswegs um Einw. von Alkali handelt, sondern um eine Red., die durch H-Anlagerung zustande gekommen ist. Die gute Wrkg. eines Zucker- oder Zuckeralkoholzusatzes erklärt sich durch seine Eigenschaft als Quelle von naszierendem H. Auch die dadurch bedingte Wachstumssteigerung der Kultur dürfte durch raschere Veratmung im Medium gel. O_2 einen für die Red. mittelbar günstigen Einfluß haben. Auch in zuckerfreien Medien kann naszierender H in Betracht kommen durch B. aus dem Fleischextrakt mit gärbaren, Säure u. Gas liefernder Substanz oder aus dem W. infolge des bei intramolekularer Veratmung seines O-Atoms freiwerdenden H_2 . (Biochem. Ztschr. 138. 92—118. Bern.)

WOLFF.

Hugo Haehn und Heinrich Schifferdecker, *Über die Natur der gärungs-enzymaktivierenden Katalysatoren aus Hefesäften.* Umfangreiche Arbeit, die sich nicht in Form eines kurzen Referates erschöpfend wiedergeben läßt. Sie gliedert sich in 2 Teile: Gärungskatalysatoren aus Hefesäften als gärungsfördernde Stoffe 1. charakterisiert durch ihre antiproteolyt. zymaseschützenden Eigenschaften, 2. erklärt durch ihre Koenzym-schützenden Eigenschaften (Charakterisierung dieser Stoffe als antilipatische Agenzien). (Biochem. Ztschr. 133. 209—58. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.)

WOLFF.

Robert Robison, *Ein neuer Phosphorsäureester, dargestellt durch Einwirkung von Hefesaft auf Hexosen.* Bei der Vergärung von *Glucose* oder *Fructose* durch Hefesaft in Ggw. von Na_2HPO_4 , entsteht außer der *Hexosediphosphorsäure* noch eine *Hexosemonophosphorsäure*, die durch Pb-Acetat nicht ausgefällt wird u. auf diese Weise von der ersten getrennt werden kann. Dagegen gibt sie mit bas. Pb-Acetat einen amorphen Nd. — Das *Ba-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{PO}_4\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O}$, aus wss. Lsg. durch Fällen mit A.; ll. in W.; in wasserfreiem Zustand sehr hygroskop. $[\alpha]_D^{20} = 25^\circ$. — *Brucinsalz*, aus W. + Aceton krystallin. Nd., l. in CH_3OH , wl. in A. $[\alpha]_D^{19} = -23,4^\circ$. — Phenylhydrazinsalz des *Osazons*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_4\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$, aus A. + Chlf. kurze hellgelbe Nadeln vom F. 139° (Zers.), unl. in PAe., swl. in W., ll. in verd. NaOH. Es ist also verschieden von der aus Hexosediphosphorsäure u. Phenylhydrazin unter Verlust von 1 Mol H_3PO_4 von YOUNG erhaltenen

Verb. Außer dem oben beschriebenen Osazonsalz wurde aus seinen Mutterlaugen noch eine geringe Menge P-haltiger gelber Blättchen vom F. 190° (Zers.) gewonnen von noch unbekannter Zucht. — Bei der Hydrolyse durch Säuren oder Emulsin entsteht neben H_3PO_4 ein zehndrehendes reduzierendes Prod., aus dem Glucosazon isoliert werden konnte. Die aus Hexosediphosphorsäure durch partielle Verseifung nach NEUBERG erhaltliche *Hexosemonophosphorsäure* liefert unter den gleichen Bedingungen ein linksdrehendes Endprod. — Die neue Hexosemonophosphorsäure ist also von jener verschieden. Ihre Alkalisalze werden von Hefesaft u. Zymin leicht vergoren. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß sie sich durch Zerfall der Hexosediphosphorsäure gebildet hat. (Biochem. Journ. 16. 809—24. 1922. LISTER-Inst.) OHLE.

Fritz Lieben, *Über das Verhalten von Brenztraubensäure und Acetaldehyd gegenüber mit Sauerstoff gelüfteter Hefe.* (Vgl. v. FÜRTH u. LIEBEN, Biochem. Ztschr. 132. 165; C. 1923. I. 1286.) Zur quantitativen Best. der Brenztraubensäure wurde diese durch ca. 3 std. Kochen mit HCl- u. Zn-Staub in Milchsäure übergeführt u. diese nach FÜRTH u. CHARNASS (Biochem. Ztschr. 26. 199; C. 1910. II. 687) bestimmt. Die Oxydation der Brenztraubensäure zu Eg. u. CO_2 lieferte stets zuviel Eg. — Beim Schütteln einer Hefesuspension in einer Lsg. des Na-Salzes der Brenztraubensäure im O_2 -Strom wird sie teilweise unter reichlicher CO_2 -Entw. zerstört, zum anderen Teil von der Hefe zum Aufbau ihrer Körpersubstanz benutzt. — Der *Acetaldehyd* wird unter diesen Bedingungen nur sehr wenig angegriffen. Die überwiegende Menge bleibt unverändert im Hefefiltrat. Der Acetaldehyd tritt also unter diesen Versuchsbedingungen nicht als Zwischenprod. beim Abbau der Brenztraubensäure auf. (Biochem. Ztschr. 135. 240—47. Wien, Univ.) OHLE.

H. v. Euler und Signe Karlsson, *Zur Kenntnis der Gärungsbeschleunigungen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 130. 550.) Ziel der Untersuchung ist die Reinigung u. Isolierung des Co-Enzyms der alkoh. Gärung von HARDEN u. YOUNG. (Proc. Royal Soc. London Serie B 77. 405; C. 1906. I. 1623.) Der bei 60—70° hergestellte Hefeextrakt kann unterhalb 50° im Vakuum eingeengt werden, ohne daß das Co-Enzym wesentlich geschädigt wird. Bei der Fällung dieser Lösung mit der 5fachen Menge A. (95% ig) werden bestenfalls nur ca. 30% an wirksamer Substanz gewonnen. Versuche zur Reinigung des Enzyms durch Dialyse (Kollodiumsäckchen) lieferten unbefriedigende Resultate. Ein großer Teil des Co-Enzyms dialysiert durch die Membran, der größte Teil geht aber überhaupt verloren. Die [H] ist auf diese Inaktivierung ohne bedeutenden Einfluß. Durch fraktionierte Fällung mit A., durch Fällung mit Pb-Acetat oder durch Adsorption an Kaolin und Tonerde ließ sich ebensowenig eine Reinigung der Co-Enzympräparate erzielen. Die Analyse eines aus R-Hefe dargestellten rohen Co-Enzympräparates ergab 8,2% N u. 7,48% P, davon durch Magnesiummischung fällbar 6,28%. Die Aktivität der Co-Enzympräparate, ausgedrückt durch die Gleichung $A_{Co} = \frac{\text{ccm } CO_2/\text{Stde.}}{\text{g Coenzympräparat}}$ (Trockengew.) betrug im besten Falle 28,4, war aber vielfach wesentlich geringer. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 90—103. 1922. Stockholm, Univ.) OHLE.

M. W. Beijerinck, *Über den Bacillus polymyxa.* Dies ist der einzige bekannte sporenbildende Aerobier, der auch eine *Pektinase* produziert. Ohne Kohlenhydrate oder mehrwertige Alkohole kann der Bacillus sich nicht entwickeln. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 354—62. 30/9. 1922. Delft.) LEWIN.

J. Bordet, *Die Theorie des Mikrobenantagonismus bei der Entstehung der übertragbaren Lyse.* Vf. konnte die Angaben von LISBONNE u. CARRÈRE (C. r. soc. de

biologie 86. 569. 87. 1011; C. 1922. III. 63. 1923. I. 203) unter Verwendung des von diesen benutzten Colistammes bestätigen, der aber ebenso wie auf Shigabazillen auch auf einen nicht lysogenen Colistamm wirkte. Vf. nimmt an, daß der erst-erwähnte Colistamm von Haus aus lysogen war u. daß das mit dieser Kultur übertragene lyt. Prinzip nur allmählich für den Shigabacillus wirksamer wird. Durch vereinzelte Kolonien des Stammes konnte das Phänomen nicht ausgelöst werden, ebenso wenig durch einige andere Colistämme. (C. r. soc. de biologie 88. 1211—13. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

John H. Northrop, *Die Inaktivierung von Trypsin. IV. Die Adsorption von Trypsin an Holzkohle* (III. vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 261; C. 1922. I. 765). Holzkohle entfernt Trypsin aus glycerin-wss. Lsg. Die adsorbierte Menge ist abhängig von der Reihenfolge, in der bei Gelatinezusatz die Substanzen gemischt werden; gibt man zuerst Trypsin u. Holzkohle zusammen, so ist die Adsorption größer, als wenn Holzkohle zuerst mit Gelatine gemischt wird. Die Rk. ist irreversibel u. fast unabhängig von dem p_H der Lsg. Zuvor mit Gelatine behandelte Holzkohle ist unwirksam. Die Rk. ist nicht analog der zwischen Trypsin und der hemmenden Substanz des Serums oder der zwischen festem Protein u. Pepsin oder Trypsin. (Journ. Gen. Physiol. 5. 751—55. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

Christian Kroetz, *Bedeutung des physikalisch-chemischen Zustandes der Zellkolloide für ihre Strahlenempfindlichkeit*. Die Verss. wurden mit Erythrocyten aus defibriniertem Hammelblut, die 3mal mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. gewaschen worden waren, ausgeführt. Untersucht wurde der Einfluß von Salzen auf den Ablauf der Strahlenhämolyse in 0,2—0,4%ig. Suspensionen dieser Blutkörperchen bei Verwendung von ultraviolettem Licht (Quarzquecksilberdampf Lampe) u. Röntgenstrahlen. Es zeigte sich, daß in beiden Fällen die Hämolyse durch An- u. Kationen in gleichem Sinne beeinflusst wird wie die Hypotonie-, A- u. Wärmehämolyse (letztere bei 56—58° beobachtet). Der Rohrzucker-Kochsalz-Antagonismus ist bei der Strahlenhämolyse gleichartig ausgebildet wie der Mannit-NaCl-Antagonismus bei der A-Hämolyse. — Der Ionenantagonismus Na : K bezw. Ca äußert sich bei der Strahlenhämolyse ebenso wie bei der Hypotoniehämolyse. Bei gleichzeitiger Einw. von Hypotonie bezw. A. u. Bestrahlung tritt eine Summation der Einzeleffekte ein. Dementsprechend ist die osmot. Resistenz bestrahlter Körperchen herabgesetzt. — Wärmeeinfluß auf bestrahlte Blutkörperchen führt unter Auslassung höherer Lysegrade unmittelbar zu beschleunigter Ausflockung. Ebenso wirken mittlere nicht sofort völlig lösende Grade von Hypotonie. — Die Wirksamkeit der Schwermetallkationen erfährt in bestrahlten Proben eine Verbreiterung ihres Bereichs nach geringeren Konz. hin. — Der Angriffsort der Strahlenwrkg. sind augenscheinlich die Eiweißkörper des Zellinnern, ob Stromasubstanz oder Hämoglobin bleibt dahingestellt. Eine Abhängigkeit der Hämolyse von der Methämoglobinb. ist jedoch abzulehnen. (Biochem. Ztschr. 137. 372—96. Hamburg, Krankenhaus St. Georg.) OHLE.

Ennio Rizzatti, *Untersuchungen über die Eiweiß-Cholesterinfraktionen der Sera der progressiven Paralytiker im Hinblick auf die Wassermannreaktion*. In Wassermann-positiven Seren der Paralytiker folgt das Cholesterin der Fraktionierung der eiweißartigen Komponenten des Serums vielleicht in anderer Weise als in den negativen. Daß der prozentual größte Teil gebundenen Cholesterins mit der Fraktion der Globuline in den positiven Seris gefunden wurde, könnte zu der Annahme führen, daß in diesen größere Mengen globulinischer Cholesterinverb. beständen als in den negativen Seris. Auf jeden Fall scheinen die positiven Sera Globuline zu enthalten, die mit größerer Zähigkeit einen Teil des Serumcholesterins festhalten,

während gleichzeitig die anderen Fraktionen des Serums cholesterinärmer sind als in n. Seris. (Biochem. Ztschr. 138. 43—55. Parma.) WOLFF.

John Marrack, *Das Anionen- und Kationengleichgewicht im Plasma bei Nephritis*. Bei Nephritikern mit hohem Blutharnstoff ist HPO_4'' im Plasma u. Liquor meist vermehrt, Na^+ nicht. Cl' im Plasma ist in schweren Fällen oft sehr niedrig. Die nicht an HCO_3' , Cl' u. HPO_4'' gebundene Kationenmenge sitzt am Eiweiß oder darüber hinaus an Sulfat, auch ohne Acidose. — p_{H} ist n., 7, 4. Höhere Zahlen finden sich nur bei Atemstörungen u. nach Carbonatbehandlung. — Wenn Acidose vorlag, erklärte Zunahme von HPOH'' u. von anderen, nicht bestimmten Anionen die Abnahme von HCO_3' im Plasma. — Nephrit. Dyspnoë ist nicht acidotisch, sondern durch Anomalien von Atmung u. Respiration erklärbar. Die Urämie ist keine acidotische. — Der HCO_3' -Gehalt im Liquor entspricht dem des Plasmas. Abnahme der HCO_3' sind durch Cl' -Steigerung hervorgerufen. (Biochemical Journ. 17. 214—59. London Hosp.) MÜLLER.

Fr. v. Gröer, *Diphtherietoxinstudien. I. Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Diphtherietoxin*. Passender Säurezusatz erzeugt im Diphtherietoxin einen reversiblen, in überschüssiger Säure wieder l. Nd., der unter Umständen das gesamte Toxin enthält, so daß dieses so konzentriert werden kann. Die Säureflockungszone der Toxinbouillon schwankt breit zu beiden Seiten von p_{H} 5. Der Nd. enthält das gesamte Toxin nur bei p_{H} 4 bis 3, er besteht wahrscheinlich aus bei alkal. Rk. ausgelaugten Eiweißstoffen der Bacillenleiber. Das Toxin ist als amphoterer Elektrolyt aufzufassen, dessen tox. Natur an seine Säureeigenschaften gebunden ist; seine Toxizität wird dementsprechend durch Änderung der $[\text{H}']$ verändert; das Optimum liegt zwischen p_{H} 8,5 u. 9,2, bei p_{H} 5 bzw. 12 wird es unwirksam. Das Aussehen der bei verschiedener $[\text{H}']$ aufgenommenen Giftwertkurve erinnert an eine Dissoziationsrestkurve eines amphoterer Elektrolyten. Zur Charakterisierung eines Diphtheriegiftes gehört daher neben dem Giftwert auch die $[\text{H}']$, bei der die Best. ausgeführt wurde. (Biochem. Ztschr. 138. 13—33. Wien, Lemberg, Univ.) WOLFF.

Fr. v. Gröer, *Diphtherietoxinstudien. II. Untersuchungen über die Toxinbildung*. (I. vgl. vorst. Ref.) An wachsenden Diphtheriebacillenbouillonkulturen wurden täglich Bestst. des direkten und indirekten Giftwertes, der $[\text{H}']$, Leitfähigkeit, des Drehungsvermögens, Brechungsvermögens u. des $\text{NH}_2\text{-N}$ durchgeführt. Der „aktuelle“ Giftwert der Kultur ist als Resultante der Toxinneubildung, der Aktivierung der Toxinmoleküle durch die wachsende Alkalität der Kultur, der Autolyse der Toxinteilchen aufzufassen. Der „absolut“ Giftwert läßt sich erst durch Alkalisierung der Kultur bis zu der für die Dissoziation des Toxins optimalen $[\text{H}']$ (bei p_{H} 8,6—8,8) nachweisen. (Biochem. Ztschr. 138. 34—42. Wien, Lemberg, Univ.) WOLFF.

Miriam E. Brailey, *Bedingungen, die die Reifung von Eiern von Asterias Forbesii begünstigen*. Bei der Reifung muß O_2 -Aufnahme u. CO_2 -Abgabe leicht möglich sein. Dies fehlt, wenn zu viele Eier aneinander liegen, bei Ggw. von KCN, bei saurer Rk. des Seewassers. — Die Reifung wird befördert in großen Mengen von frischem n. Seewasser; durch Zusatz kleiner Mengen NaOH vor Einbringung der Eier; durch lebhaftes Schütteln. KMnO_4 schädigt die Reifung im Seewasser nicht. (Amer. Journ. Physiol. 65. 45—54. Mount Holyoke Coll.) MÜLLER.

Arthur L. Meyer, *Die Stoffwechselwirkung bei der Atmung von reinem Sauerstoff bei Druck von einer Atmosphäre*. Bei Kanarienvögeln hat 15—30 Min. Aufenthalt in reinem O_2 bei 1 Atm. Druck keinen Einfluß auf den Gaswechsel. (Amer. Journ. Physiol. 65. 148—58. Johns Hopkins Univ.) MÜLLER.

Edward C. Schneider, *Der respiratorische Gaswechsel und Änderungen der Alveolarluft des Menschen in großen Höhen*. Bei Aufenthalt auf dem Pike's Peak

änderte sich bei kräftigen Männern der Ruhegaswechsel nicht immer, auch nicht regelmäßig bei Körperarbeit. Die Bergkrankheit ist am stärksten bei nicht Trainierten u. bei niederer O_2 -Spannung in der Alveolarluft. Alkalosis wurde nicht gefunden. (Amer. Journ. Physiol. 65. 107—27. Middletown.) MÜLLER.

B. Sjollesma, *Über den Einfluß der Zusammensetzung der Nahrung auf die Calciumausscheidung*. Durch Vermehrung der Ballaststoffe im Futter wird die Ca-Ausscheidung durch die Faeces gesteigert. Ein großer Teil dieses Ca entstammt dem Organismus. Bei Tieren, die viel Milch geben, kann durch Verfütterung von Ballaststoffen die Gefahr einer negativen Ca-Bilanz bedingt werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 507—10.)* LEWIN.

John Pool McGowan und Arthur Crichton, *Über die Wirkung von Eisenmangel in der Nahrung von Schweinen*. Mit Fischmehl (ohne Blut u. Organreste, nur Knochen), Mais u. Fe-armer Gerste in zementierten Gehegen gefütterte Schweine bringen Ferkel zur Welt, aber nach 3—4 Wochen erkranken sie unter „Avitaminose“-artigen Erscheinungen (Ödeme, Stumpfheit, anämische Hautfarbe, mühsame u. ungleichmäßige Atmung). Bei der Sektion findet man Zeichen von Herzinsuffizienz, Anämie (15% Hämoglobin u. 3 Millionen rote Blutkörperchen im Blut), fettige Degeneration von Herz u. Nieren. Auch die Ferkel magern stark ab. — Schwer erkrankte Tiere wurden nach Zusatz von Fe_2O_3 zur Nahrung sofort gesünder, erholten sich. Das Hämoglobin stieg in 3 Wochen auf 70—80% von 20—30%. Die danach geworfenen Ferkel waren kräftiger u. fetter. — Die Krankheit ist der nach Fütterung mit Baumwollsamens sehr ähnlich. (Biochemical Journ. 17. 204—7. Aberdeen, ROWETH, Res. Inst.) MÜLLER.

Renato Pollitzer, *Ernährung und Sexualfunktion. Experimentelle Untersuchungen über weiße Ratten*. Bei wachsenden Ratten blieben die Hoden unter avitaminöser Diät in der Entw. zurück. Die Tiere werden durch den Mangel an Vitaminen wenigstens vorübergehend zeugungsunfähig, wenn auch n. bewegliche Spermatozoen vorhanden waren. Die Störung scheint auf einer Läsion der interstitiellen Drüse zu beruhen. Vorher zeugungsfähige Tiere wurden nach Ausschaltung der Vitamine zeugungsunfähig. Die Schädigung wurde aber durch Zufuhr ausreichender Nahrung wieder beseitigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 59—60.) LEWIN.

D. Alpern, *Untersuchungen über den Reststickstoffgehalt des Blutes bei avitaminösen und hungernden Tauben*. Verss. an Tauben, die durch polierten Reis avitaminös gemacht oder dem völligen Hunger bei W. und Salzgemisch ausgesetzt waren. Bei beiden Versuchsreihen nahm das Körpergewicht in fast entsprechender Weise ab, ebenso die Temp. kontinuierlich. Der Rest-N des Blutes stieg unter Schwankungen kontinuierlich an, die Kurve für den Aminosäuregehalt des Blutes geht parallel. Die alkoholäther. Fraktion des Rest-N steigt bei beiden Reihen wenig an. Demnach scheint die Avitaminose der Typus eines chron. Hungers zu sein. (Biochem. Ztschr. 138. 142—49. Berlin, Univ.) WOLFF.

G. Suda, *Kann die avitaminöse Wachstumshemmung durch anorganische Substanzen kompensiert werden?* (Vgl. OGATA, Biochem. Ztschr. 132. 89; C. 1923. I. 551.) Das assimilator. wirkende As_2O_3 kann (wohl wegen Verschiedenheit des Angriffspunktes von dem der Vitamine) die durch vitaminfreie Nahrung erzeugte Körpergewichtsabnahme von Mäusen nicht ausgleichen. Die durch Vitamine erzeugten Assimilationsvorgänge stellen einen genet. anderen Vorgang dar oder verlaufen auf einer anderen Bahn als die des As_2O_3 . (Biochem. Ztschr. 138. 269—73. Berlin, Univ., Pathol. Inst.) WOLFF.

Sabato Visco, *Über den Nährwert der Samen von Ervum ervilia*. V. (IV. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 31. I. 391; C. 1923. III. 572.) Die Versuchstiere (Ratten) gedeihen bei ausschließlicher Fütterung mit den Samen von Ervum ervilia

mit einer Zulage von 5—10% Eiweißstoffen gut, u. die durch Fortlassen dieser Zulage krank gemachten Tiere erholen sich schnell wieder, wenn sie noch Eiweißstoffe bekommen. Da einerseits *Vitamin A.* in den Samen von Ervm enthalten ist, andererseits die Ratten gegen das Fehlen des Faktors B wenig empfindlich sind, so dürfte die Unzulänglichkeit dieser Samen als Nahrungsmittel auf den Mangel an geeigneten Eiweißstoffen beruhen. (*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] 31. II. 131—37. [8/9.] 1922. Rom.)

OHLE.

John Olow, *Über den Übergang des Äthylalkohols in die Milch stillender Frauen.* (Vgl. *Biochem. Ztschr.* 134. 407; C. 1923. III. 265.) Einige Minuten nach Zufuhr von 20 g A. war letzterer in Konz. von 0,33—0,61‰ im Blut nachzuweisen. Nach 30 Minuten fand sich im Blute das Maximum der A.-Konz. In einem Falle war der A.-Gehalt des Blutes noch nach mehr als 2 Stdn. relativ hoch. In der Milch fand Vf. nach 5 Minuten A. bis zu 0,19‰. Auch hier ist das Maximum gewöhnlich nach 30 Minuten erreicht. Die allmähliche Abnahme der A.-Konz. entspricht der des Blutes. (*Biochem. Ztschr.* 134. 553—58. Lund.)

LEWIN.

Herbert Onslow, *Das Verhältnis von Harnsäure- und Allantoinausscheidung bei Kreuzungen von Dalmatinerhunden.* Die gefleckte Dalmatiner-Dogge scheidet, verglichen mit anderen Hunderassen, relativ mehr Harnsäure, bezogen auf Gesamt-N, aus. Kreuzungen einer Dalmatinerhündin mit einem n. Hunde zeigten dieses abweichende Verh. nicht mehr. Sie zerstörten die Harnsäure in n. Menge. (*Biochemical Journ.* 17. 334—40. Cambridge.)

MÜLLER.

F. B. Taylor, D. R. Drury und T. Addis, *Die Regulierung der Nierentätigkeit. VIII. Die Beziehung zwischen Harnstoffausscheidung und Größe der Niere* (VII. vgl. *ADDIS, Arch. Int. Med.* 30. 378; C. 1922. III. 1023). Bei gleichbleibender Harnstoffkonz. im Blut ist die Ausscheidung von Harnstoff dem Gewicht der Nieren proportional. (*Amer. Journ. Physiol.* 65. 55—61. San Francisco.)

MÜLLER.

H. L. White, *Studien über renale Tubulusfunktion. I. Ein Vergleich des Verhältnisses der Konzentrationen verschiedener Harnbestandteile.* Vergleicht man die Konz. in Harn u. Blut bei verschiedener Tätigkeit der Nieren, so gehen Phosphat u. Zucker ziemlich parallel. Das Verh. der Konz. ist niedriger bei Harnstoff als bei Phosphat. — Durch die Cushnysche Theorie der Filtration-Reabsorption lassen sich diese Ergebnisse nicht restlos erklären. Vf. nimmt außerdem Absonderung von Harnstoff in den Tubulis an. (*Amer. Journ. Physiol.* 65. 200—11. St. Louis.)

MÜLLER.

H. L. White, *Studien über renale Tubulusfunktion. II. Ein Vergleich der Konzentrationen im Plasma mit der Ausscheidungsgröße bei verschiedenen Harnbestandteilen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Beim Hunde ist nach *Phlorrhizin* das Verhältnis der Konz. im Harn u. Blut für Zucker nicht mehr dasselbe wie das des anorgan. Phosphats, wenn die abs. Mengen u. die Diurese verschieden groß ist. In diesem Fall scheint Harnstoff, Zucker u. Phosphat von der Tubulis ausgeschieden zu werden. (*Amer. Journ. Physiol.* 65. 212—22. St. Louis.)

MÜLLER.

Robert Robison, *Die mögliche Bedeutung von Hexosephosphorsäureestern für die Knochenbildung.* Wenn man frisches Gewebe von jungen Knochen oder Epiphyseknorpel 22 Stdn. bei 37° mit Hexosemonophosphorsäure oder Glycerophosphorsäure u. CHCl_3 stehen läßt, so wird freie Phosphorsäure abgespalten, nicht nach vorherigem Kochen der Gewebe. Andere Gewebe enthalten das gleiche Ferment, doch in viel kleinerer Menge als Knochen u. Knorpel. — Rachit, nicht ossifizierender Knorpel ist viel weniger wirksam als normaler. — Eine der beiden Säuregruppen in Hexosebiphosphorsäure wird von fast allen Geweben sehr schnell abgespalten, außer durch Blut. — Rachit. Knochen deponiert Ca aus dem Ca-Salz der Hexosemonophosphorsäure in der breiten osteogenen Zone, nicht im proliferierenden Knorpel selbst. (*Biochemical Journ.* 17. 286—93. LISTER-Inst.)

MÜLLER.

Oliviero Olivo, *Über die Wirkung von Elektrolyten auf lebendes Gewebe in „in vitro“-Kulturen. III. Wirkung von Cyankali auf bereits entwickelte Gewebekulturen.* (II. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 200; C. 1923. I. 1141.) Eine $\frac{1}{1000}$ -n. KCN-Lsg. bewirkte keine unmittelbare Schädigung der Zellen, sie degenerieren aber später, sind weniger resistent als das n. Gewebe, dem sie entstammen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 460—63. 1922. Turin.) LEWIN.

A. Luquet, *Über die Giftigkeit eines arsenhaltigen Glucosids, des Dioxydiaminoarsenobenzoldiglucoisids.* Vf. hat Kaninchen das von AUBREY u. DERMOY (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 819; C. 1923. III. 369) dargestellte Dioxydiaminoarsenobenzoldiglucoisid u. Na-Dioxydiaminoarsenobenzol-Methylsulfoxylat intravenös in wss. Lsg. oder in Glucoselsg. injiziert, wobei sich die erste Verb. als ungefähr halb so giftig erwies wie die zweite. (C. r. soc. de biologie 87. 1020—22. 1922.) SCHM.

A. Luquet, *Wirkung des Diglucoisiddioxydiaminoarsenobenzols.* (Vgl. vorst. Ref.) Das neue Präparat vermindert die Zahl der roten Blutkörperchen, doch in nicht sehr hohem Grade u. mit schnellem, dann anhaltendem Wiederanstieg auf die ursprüngliche u. selbst höhere Zahl; die Verminderung läuft nicht proportional der angewendeten Dosis. Leukocyten wenig beeinflußt, Gerinnbarkeit des Blutes anscheinend gar nicht. (C. r. soc. de biologie 87. 1163—65. 1922.) SPIEGEL.

Fred R. Griffith, *Beeinflußt Adrenalin den Stoffwechsel des überlebenden Skelettmuskels des Frosches?* (Vgl. CANNON u. GRIFFITH, Amer. Journ. Physiol. 60. 544; C. 1923. I. 703.) Adrenalin als Pulver oder in Lsgg. in Verd. 1:10000 bis 50000 beeinflußt die CO₂-Produktion des Froschmuskels nicht. Ebenso wenig verändert es die Gesamtsäurebildung. (Amer. Journ. Physiol. 65. 15—29. HARVARD Med. School.) MÜLLER.

William Salant und Nathaniel Kleitman, *Eine Studie über Umkehrung der Wirkungen, beobachtet bei Versuchen mit Natriumcitrat oder verwandten Salzen und autonomen Giften.* (Vgl. Proc. soc. exp. biol. 19. 325. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 481; C. 1923. I. 173. 1337.) Intravenöse Injektion von Na-Citrat erregt die Atmung, die Darmbewegungen u. den Tonus, lähmt den Kreislauf. Die Wrkg. auf den Darm ist nach *Atropin* oder *Pilocarpin* umgekehrt lähmungsartig, auf den Blutdruck erregend. Na-Tartrat, -Oxalat u. -Fluorid wirken prinzipiell wie Citrat. — Diese Umkehrung läßt sich nicht allein durch Ca-Entziehung erklären. (Amer. Journ. Physiol. 65. 62—76. Augusta.) MÜLLER.

Minoru Arai, *Über die physiologische Wirkung von Aminosäureestern.* Die Ester der an sich indifferenten Aminosäuren sind pharmakodynam. wirksam, u. zwar ist ihre Wirkungsweise mehr oder weniger dem entsprechenden Amin ähnlich, soweit dieses bekannt ist, aber viel schwächer. *1-Histidinmethylester* erniedrigt beim Hund den Blutdruck, beim Kaninchen jedoch unregelmäßig, auch nach Durchschneidung der Vagi oder Atropinisierung. Am ausgeschnittenen Uterus- u. Darmstück Tonussteigerung. Auf die isolierten Gefäße des Kaninchenohrs wirkt es kontrahierend. Erregbarkeitsverminderung der vegetativen Nervenendigungen, die durch Histamin verursacht wird, tritt beim Histidinester nicht auf. *1-Cystinäthylester* erhöht beim Kaninchen schwach den Blutdruck, beim Hunde ist es wirkungslos. Ausgeschnittene Uterusstücke von Hunden u. Kaninchen werden erregt, am Meerschweinchenuterus dagegen Hemmung; auch die Darmbewegung wird gehemmt. — Die *Äthylester des Glykokolls, l-Leucins* u. *dl-Phenylalanins* bewirken beim Hund Blutdrucksenkung, *l-Tyrosinäthylester* ist wirkungslos. Am Kaninchen rufen *Tyrosin-* u. *Phenylalaninester* eine Blutdrucksteigerung hervor, *Leucinester* eine deutliche Steigerung nach einer kurzen, leichten Senkung. *Glykokollester* in diesem Falle Blutdruckerniedrigung. Am ausgeschnittenen Uterusstück bewirken sie alle beim Hunde, Kaninchen und Meerschweinchen eine Erregung, die durch *Atropin* kaum beeinflußt wird. *Adrenalin* wirkt am Meerschweinchenuterus gegen

diese Erregung hemmend. Am ausgeschnittenen Darmstück Hemmung mit Ausnahme des Glykokollester, der in 2. Phase deutlich erregend wirkt. Auf die isolierten Gefäße wirken *Tyrosin-* u. *Phenylalaninester* nur schwach dilatierend, *Glykokollester* sehr schwach kontrahierend, *Leucinester* zu Beginn leicht dilatierend, dann aber hauptsächlich kontrahierend. (Biochem. Ztschr. 136. 203—212. Tokio, Kyoundo Hospital.)

OHLE.

Fr. v. Gröer und A. F. Hecht, *Pharmakodynamische Untersuchungen an der lebenden Haut*. I. *Methodische Grundlagen und Ziele der pharmakodynamischen Hautreaktionen am Menschen*. Ausführliche Behandlung der Technik, der vasokonstriktor. (Typus Adrenalin), vasodilatator. (Typus Coffein) u. lymphagogen Rkk. u. Unterss. über die bei kombinierter Anwendung von Mitteln der einzelnen Gruppen unter sich oder untereinander auftretenden Erscheinungen. Adrenalin u. Pituitrin (beide konstringierend) können sich in der Wrkg. summieren oder abschwächen oder verstärken. Verschiedene Lymphagoga, auch in anderen Wrkgg. antagonist., summieren sich im Intracutanvers. *Adrenalin* u. *Coffein* zeigen bei passenden Mengenverhältnissen deutliche Interferenz, so daß das Zentrum der Rk. Coffeinwrkg., die Peripherie Adrenalinwrkg. aufweist. Vasokonstriktor. u. lymphagoge Stoffe sind im Intracutanvers. deutliche Antagonisten. *Ergotoxin*, das für sich erst lymphagog, dann konstringierend wirkt, ist in kleinen Dosen hemmend, in großen verstärkend gegenüber Adrenalin. Auch dilatierende u. lymphagoge Mittel wirken gegenseitig antagonistisch. Kombination von Mitteln aus allen 3 Klassen führt zu noch nicht gesetzmäßig erfaßten Interferenzen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 1—114. 1923. [1922.] Wien u. Lemberg, Univ.-Kinderklin.)

SPIEGEL.

A. F. Hecht und Richard Wagner, *Pharmakodynamische Untersuchungen an der lebenden Haut*. II. *Physikalisch-chemische Grundlagen der intracutanen Reaktionen am Menschen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Injektion von *dest. W.* macht starke Reizwrkg., von 0,25% NaCl bis zur physiol. Konz. gleichmäßig abnehmend; von 2,5—5% NaCl treten Blutungen ins Gewebe auf. *Erdalkalien* reizen im allgemeinen stärker als *Alkalien*, doch wirkt K stark, während Mg den Alkalien nabesteht. NH_4 wirkt sehr milde. Von Anionen wirken die *Halogene* im allgemeinen ziemlich reizlos, mit steigendem At.-Gew. schwächer, die übrigen in gewisser Art spezifisch. Schwermetalle außer Mn erzeugen Nekrosen. Stuft man die $[\text{H}^+]$ der injizierten Lsg. ab, so liegt der Indifferenzpunkt bei Anwendung von Boratmischungen auf der alkal., von Phosphatmischungen auf der sauren Seite, dort bei hyperton., hier bei hypoton. Konz. Es scheint hyperton. NaCl-Lsg. durch OH' , hypoton. durch H' in der Wrkg. gemildert zu werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 115—46. 1923. [1922.] Wien, Univ.-Kinderklin.)

SPIEGEL.

Fr. v. Gröer, W. Stütz und J. Tomeszewski, *Pharmakodynamische Untersuchungen an der lebenden Haut*. III. *Die cutane Pigmentreaktion, zugleich ein Beitrag zur Lehre der Hautpigmentbildung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Blochsche Dopark. läßt sich intravital hervorrufen, wenn man auf eine nicht zu tief exkorierte Hautstelle einen in gesätt. Dioxypheylalaninlsg. getränkten Gasetupfer legt, der bei längerer Berührung ebenso wie die Hautstelle charakterist. gefärbt wird u. so die „Pigmentbereitschaft“ der Haut demonstriert. Adrenalin u. Tyrosin besitzen die spezif. Wrkg. des „Dopa“ nicht. Die Intensität der Rk. unterliegt beträchtlichen individuellen Schwankungen, u. es wurde ein colorimetr. Verf. ausgearbeitet, um aus der Färbung des Tupfers die lediglich von der Wirksamkeit der spezif. Oxydase abhängige Stärke der Pigmentbereitschaft abzuschätzen. — Vf. stellen die Hypothese auf, daß gesteigerte B. von Dioxypheylalanin als Stoffwechsel- u. Zerfallsprod. da stattfindet, wo Steigerung des Stoffwechsels, bzw. Zellschädigung u. -zerfall eintritt. Ist dies an der Epidermis der Fall, so wird die im Überschuß entstehende Aminosäure wenigstens teilweise durch die dopaoxydasehaltigen Zellen

oxydiert u. festgehalten. Der so eintretenden B. von Pigment wird entzündungshemmende Bedeutung beigegeben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 147—60. 1 Tafel. 1923. [1922.] Lemberg, Univ.-Kinderklin.) SPIEGEL.

Pierre Nobécourt, *Einimpfungen einer pflanzenpathogenen Bakterie bei Fröschen*. Reinkultur von *Bac. carotovorus*, in den Lymphsack verimpft, tötete Frösche je nach Menge in 6—28 Tagen. Der Mikrobe bewahrt auch im Tierkörper seine Pathogenität für Pflanzen. (C. r. soc. de biologie 88. 1041—42. Lyon.) SPIEGEL.

W. B. Campbell, *Ketosis, Acidosis und Koma mit Insulin behandelt*.

A. A. Fletcher und W. B. Campbell, *Der Blutzucker nach Insulinbehandlung und der Symptomenkomplex der Hypoglykämie*.

E. P. Joslin, *Insulin im Hospital und Haus*.

Russell M. Wilder, Walter M. Boothby, Clifford J. Barborka, Hubert D. Kitchen und Samuel F. Adams, *Klinische Beobachtungen über Insulin*.

John B. Williams, *Eine klinische Studie über Insulin bei schwerem Diabetes*.

Reginald Fitz, William P. Murphy und Samuel B. Grant, *Die Wirkung des Insulins auf den Stoffwechsel bei Diabetes*.

H. Rawle Gayelin, George Harrop, Majorie F. Murray und Eugenia Corwin, *Die Verwendung des Insulins bei Kinderdiabetes*.

B. T. Woodyatt, *Die klinische Verwendung des Insulins*.

Frederik M. Allen und James W. Sherrill, *Klinische Beobachtungen mit Insulin*.

Diese Arbeiten über die Symptome u. den Erfolg der Insulinbehandlung von Diabetikern im Koma, vor dem Ausbruch der Acidose u. auch sonst bilden eine glänzende Bestätigung der Torontoer Arbeiten. Wichtig ist, daß Insulin nur symptomatisch wirkt, die Toleranz allerdings etwas erhöht, aber nur für verständige Ärzte u. Patienten von Bedeutung ist. Diät u. genaue Kontrolle der Ketonkörperentstehung sind unumgänglich. (Journ. Metabol. Res. 2. 605—985.) MÜLLER.

A. Grevenstuk, E. Laqueur und W. Riebensahm, *Über Insulin*. Mit einem in Holland hergestellten *Insulin* haben Vf. ebenfalls die bekannten Erscheinungen beim Tiere erzeugt. Auffallend war die geringfügige Wrkg. des Insulins bei Mäusen. Durch Filtration mittels Berkefeldfilter wird die Wirksamkeit des Präparats nicht abgeschwächt. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. I. 1630—33. Amsterdam.) LEWIN.

J. Abelin, *Über das Verhalten der wirksamen Schilddrüsenstoffe im tierischen Organismus*. (Vgl. ABELIN u. SCHEINFINKEL, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 151; C. 1923. III. 90.) Bei weißen Ratten, die eine Woche mit größeren Mengen hochwirksamer Schilddrüsenpräparate gefüttert wurden, ließen sich weder im Blute, noch in Leber, Milz, Niere, Gehirn diejenigen Schilddrüsenbestandteile auffinden, welche normalerweise die beschleunigte Metamorphose von Froschlarven hervorrufen. In der Leber so gefütterter Ratten, ließ sich kein Jod nachweisen. (Biochem. Ztschr. 138, 169—75. Bern, Univ.) WOLFF.

B. Stuber, *Pankreasstudien*. I. **A. B. Krastel**, *Experimentelle Untersuchungen über die Beeinflussung des Diabetes mellitus durch Pankreasextrakte*. Verss. an pankreopriven Hunden u. an durch Adrenalin glykosur. Kaninchen. Subcutane u. intravenöse Injektion von Pankreasextrakten bewirkte eine teilweise sehr erhebliche, allerdings nur vorübergehende Senkung des Blutzuckerspiegels. Die antidiabet. Wrkg. erreicht meist nach 15—20 Min. ihren Höhepunkt und klingt dann ziemlich rasch wieder ab, so daß nach 2—3 Stdn. der Blutzuckerspiegel seine alte Höhe erreicht hat. Über die chem. Natur der wirksamen Extraktstoffe sagen die Verss. nichts aus. (Biochem. Ztschr. 138. 56—71. Freiburg i. B., Med. Klinik.) WOLFF.

Harold Ward Dudley und Gay Frederic Marrian, *Die Wirkung von Insulin auf das Glykogen in den Geweben normaler Tiere*. (Vgl. WINTER u. SMITH, Nature

111. 810; C. 1923. III. 575.) Da nach Insulin trotz Senkung des Blutzuckerspiegels der Glykogengehalt der Leber u. Muskeln n. Tiere nicht zunimmt, sondern sehr niedrig ist u. zur Verbrennung während der hypoglykäm. Krämpfe herangezogen wird, da außerdem die CO_2 -Produktion u. B. von Zucker nach Insulin nicht nur nicht ansteigt, sondern abnimmt, liegt kein Anzeichen dafür vor, daß bei n. Tieren durch Insulin die Umwandlung von Traubenzucker in Glykogen gefördert wird. Ebenso wenig wird Kohlehydrat in Fett umgewandelt. Es besteht also ein Unterschied gegenüber pankreaslosen Hunden, bei denen nach Insulin die Glykogenb. zu-, die Fettb. abnimmt. (Biochemical Journ. 17. 435—38. Nat. Med. Inst., Hampstead.) MÜLLER.

Harold Ward Dudley, *Die Reinigung von Insulin und einige seiner Eigenschaften.* (Vgl. vorst. Ref.) Das nach COLLIP hergestellte rohe Insulin enthält über 50% anorgan. Beimengungen. Man bekommt aus 15 g Ochsenpankreas etwa 10 mg = einer „Kaninchen-Einheit“. Über das Pikrat (gefällt aus wss. Lsg.) reinigt man Insulin ohne Verlust an wirksamer Substanz aus abs. A. mit alkoh. HCl. Das HCl-Salz wird mit Ae. gefällt; 0,5—1 mg entsprechen einer „Kaninchen-Einheit“. Diese ist leider aber noch keine Konstante, da die Empfindlichkeit der Tiere individuell sehr verschieden ist. Das gereinigte Insulin „hat Eiweiß-Charakter, gibt Biuretrk., Paulyrk., nicht Millon“, enthält organ. S, keinen P. u. keine Glyoxylsäure. Es ist gegen $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 bis $\frac{1}{2}$ Stde. lang beständig, durch NaOH u. Na_2CO_3 schnell zerstörbar, wird durch Pepsin u. Trypsin schnell unwirksam. Uranacetat fällt das rohe Insulin quant. Bei p[H] 7,5 kann es ohne Verlust durch Berkefeldfilter filtriert werden. Es geht durch Ultrafilter nicht hindurch. — Insulin hat also Eiweiß-Charakter u. ist komplizierter gebaut als Secretin u. andere Hormone. — Per os kann es unmöglich wirksam sein. (Biochemical Journ. 17. 376—90. Nat. med. Inst., Hampstead.) MÜLLER.

E. Centanni, *Über die chemische Natur des aktiven Prinzips in der Vakzine-therapie.* Auf Grund seiner älteren Unterss. über die unspezif. Natur des wirksamen Prinzips in einem Antigen untersuchte Vf. eine Typhusvakzine u. kam auf Grund des Ausfalls aller bekannten Rkk. zu dem Ergebnis, daß es sich im wirksamen Prinzip einer Vakzine weder um ein natives Protein noch um eine Albumose oder um Pepton handle. Wahrscheinlich ist das vom Vf. als Stomosin bezeichnete wirksame Prinzip ein niederes Polypeptid. Alle Unterss. über die unspezif. Protein-körpertherapie sprechen zugunsten einer abiureten Wrkg. Darum ist die Bezeichnung Protein-körpertherapie so wenig korrekt wie die der Kolloidtherapie. Auch um ein Kolloid handelt es sich nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 292—97.) LEWIN.

Victor Weiß, *Solästhin „Höchst“, ein neues Betäubungsmittel.* Vf. verwendete das Solästhin ohne Gefahr u. mit gutem Erfolge bei kurz dauernden Narkosen, zur Ergänzung der Lokalanästhesie u. bei sonstigen chirurg. Eingriffen. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 850—51. Budapest, Graf APPONYI Poliklin.) FRANK.

C. Baron, *Erfahrungen mit Kresival.* Mit Kresival, einem Ca-Salz der Kresol-sulfosäure (Herst. BAYER u. CO.) wurden bei Behandlung postgrippöser u. spezif. tuberkulöser Katarrhe der Atmungsorgane günstige Erfolge erzielt. (Medizin. Klinik 1923. Nr. 11. Dresden-Trachenberge. Sep. v. Vf.) FRANK.

G. L. Schkawera, *Über die funktionelle Veränderung der Gefäße der isolierten menschlichen Milz bei akuten Infektionen.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 339; C. 1923. III. 511.) Die Gefäße der n. isolierten Hunde- u. Menschenmilz werden durch Adrenalin, Strophantin, BaCl_2 verengt, durch Coffein erweitert. Diese verengernden Wrkgg. werden bei akuten Infektionskrankheiten abgeschwächt oder verschwinden gänzlich. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 307—23. Petrograd, Mil.-med. Akad.) WOLFF.

L. Launoy, *Beitrag zur pharmakologischen Prüfung der Adrenalinsubstanzen. Untersuchung des natürlichen Adrenalins von G. Bertrand.* Natürliches kristallin. Adrenalin von BERTRAND. Die konstante tox. Dosis, die bei männlichen Kaninchen von ca. 2 kg nach intravenöser Injektion in höchstens 15 Min. zum Tode führt, ist 0,00025 g/kg. Für einige Sek. gerade blutdrucksteigernde Dosis (um 10—30 mm Hg) ist 0,000001 g/kg; mittlere, in wenigen Sek. für 75—90 Sek. steigernde Dosis (um 40—60 mm Hg) ist 0,000005 g/kg; angenäherte maximale Steigerung für 130—180 Sek. (um 70— meist 90 mm Hg) ist 0,000015 g/kg; absol. maximale Steigerung für > 270 Sek. (um 90—110 mm Hg) ist 0,000050 g/kg. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 325—37. Paris.) WOLFF.

Conrad Froemsdorff, *Eudigestol, ein neues Pepsinpräparat.* Eudigestol, Präparat aus auf elektrosmot. Wege hergestellter SiO_2 , P u. Pepsin (Herst. „BRAM“, Olzschau b. Leipzig), bewährte sich gut bei An- u. Subaciditäten verschiedenster Ätiologie. (Therapie d. Gegenwart 64. 254—55. Dresden-Johannstadt, Stadt-krankenh.) FRANK.

J. Morgenroth und R. Schnitzer, *Die Heilung der experimentellen Streptokokkenphlegmone durch Rivanol und Vuzin.* IV. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 77; C. 1923. I. 461.) Heilung wurde erzielt durch 3malige Infiltration mit Vuzin 1:1000 u. 1:2000, 4 u. 6 Stdn. nach der Infektion, einmal auch durch 1malige Behandlung mit Vuzin 1:500. Mit 1 cem Rivanol 1:2000 wurden Mäuse 5 Stdn. nach der Infektion mit 3maliger Behandlung an 3 aufeinanderfolgenden Tagen geheilt. Die voll entwickelte 18std. Phlegmone wurde durch 3malige Infiltration mit je 3 cem Rivanol 1:4000 fast immer geheilt, es konnten jedoch sowohl mit schwächeren Konz. (1:5000 bis 1:10000) u. bei nur 2maliger Infiltration meist Heilungen erzielt werden. Bei nur 1maliger Behandlung schwerer Phlegmonen sind die Heilerfolge weniger regelmäßig, 2malige Behandlung selbst mit geringeren Konz. von Rivanol (1:8000) führt bei Einschaltung eines behandlungsfreien Intervalls von 1 Tag in fast 100% der Fälle zur Heilung der schweren Infektion. (Dtsch. Med. Wchschr. 49. 745—48. Berlin, Instit. „ROBERT KOCH.“) FR.

M. Sommelet, *Über einen Fall von tödlicher Vergiftung durch Kieselfluornatrium.* Das Prod. wurde in einem Gasthause mit Mehl verwechselt. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 211—16. Paris.) DIETZE.

Ernst Bloch und Fritz Schiff, *Über Rivanolwirkung.* (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 747; C. 1923. III. 92.) Die Wrkg. von Rivanol auf Staphylokokken ist von der [H] des Gemisches abhängig. Mit steigendem p_H steigt die Wrkg. Serumzusatz verstärkt die Wrkg. bei p_H 5,3 u. 6,2, schwächt sie bei p_H 8,3. Die Wrkg. des Serums (vgl. SCHNITZER u. ROSENBERG, Klin. Wchschr. 1. 2383; C. 1923. I. 1378) läßt sich durch Verschiebung der [H] erklären. Die Oberflächenspannung von Rivanollsg. wird durch Variation der [H] nicht beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 138. 150—55. Berlin, Krankenh. Friedrichshain.) WOLFF.

L. F. Shackell, *Studien über Protoplasmavergiftung. I. Phenole.* Ausgedehnte Verss. an der Assel Limnoria lignorum u. der Branchiopode Artemia. Aus den Unterss. geht hervor, daß die Vergiftung der Tiere mit konstanter Geschwindigkeit fortschreitet, wenn das Gleichgewicht der Verteilung eines Phenols zwischen W. u. Tier erst einmal erreicht ist. Benutzt wurden Phenol, o-, m-, p-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol. Kriterium der Toxizität war die für das erste Auftreten von Lähmungserscheinungen nötige Zeit bzw. die Prozentzahl in bestimmter Zeit gestorbenener Tiere. Die Kresole sind etwa dreimal so giftig wie Brenzcatechin u. Resorcin, ca. 10—20mal wie Hydrochinon u. Pyrogallol. Der Zahlenwert der Schnelligkeit der Vergiftung bei einer bestimmten Lsg. ist unabhängig von dem Kennzeichen der angenommenen Vergiftung, vorausgesetzt daß es zur Messung der Intensität der Giftwrkg. dient u. nicht zur Best. des Grades des

aufgenommenen Giftes. Erholung von der Phenollähmung u. Tod durch dieses hat die gleiche Geschwindigkeitskonstante. Die Vergiftungsgeschwindigkeit ist bei den Phenolen ca. proportional dem Quadrat der Konz. (Journ. Gen. Physiol. 5. 783—805. Beaufort; Salt Lake City; Chicago.) WOLFF.

Arie Querido, *Über den Verlauf der Veratrinvergiftung des quergestreiften Froschmuskels*. Der eigenartige Verlauf der Kontraktionskurve des quergestreiften Muskels bei Veratrinvergiftung läßt darauf schließen, daß zwischen zwei Kontraktionen unter der Veratrinwrkg. eine gewisse Veränderung im Muskel vor sich geht. Wird nach Eintritt der charakterist. Veratrinkurve *Curare* injiziert, so wird der Verlauf der Veratrinvergiftung nicht modifiziert. Auch bei gleichzeitiger Injektion von Veratrin u. *Curare* tritt das Veratrinogramm auf. Bewirkt man aber zuerst eine *Curare*vergiftung, so bleibt der Veratrineffekt aus. Bei auf 4° abgekühltem Froschmuskel tritt die Giftwrkg. nicht auf. Bei langsamer Erwärmung tritt allmählich die n. Veratrinkurve auf. Höhere Temp. beeinflussen ebenfalls die Veratrinkurve im ungünstigen Sinne. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 445—52. 1922.*) LEWIN.

Hugh Mc Guigan, H. V. Atkinson und G. A. Brough, *Die Gegengiftwirkung von Ferrihydroxyd mit Magnesiumoxyd U. S. P. bei Arsenikvergiftung*. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit MgO hat keinen prakt. Wert zur Behandlung von As-Vergiftungen u. keinen Einfluß auf den Verlauf einer Vergiftung durch FOWLERSche Lsg. Die Zeit bis zum Tode wird etwas verlängert, wenn gepulvertes As_2O_3 angewendet wurde. Dies scheint auf der kolloidalen Natur des Antidots und die Wrkg. auf Absorption, nicht auf chem. Neutralisation zu beruhen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 327—32. Chicago.) DIETZE.

6. Agrikulturchemie.

B. Heinze, *Über den Anbau der chinesischen Ölbohne (Soja hispida) in unserem eigenen Lande und deren Bedeutung für unsere Land- und Volkswirtschaft und für die Volksgesundheit*. Der Anbau in Deutschland, besonders auf sandigen Lehm- böden u. Kalkböden bei reichlicher Düngung wird befürwortet. Die Sojabohne enthält bis zu 48% Eiweiß, 25% Fett u. mehr (2%) Lecithin als Mais, gewöhnliche Getreidearten und Hülsenfrüchte, sie ist als Nahrungs-, Futtermittel und für die Herst. von Nährpräparaten u. Öl von hohem Wert. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 361—363. 1922. Halle.) KANTOROWICZ.

Über die Verwendung rohen Gaswassers zu Düngezwecken. Der Benutzung rohen Gaswassers zum Düngen stehen vielfach Bedenken entgegen, besonders werden Schädigungen durch H_2S , HCN , HCNS als NH_4 -salze wie durch Phenole befürchtet. Wie prakt. Erfahrungen sowie Düngungsverss. gezeigt haben, sind diese Befürchtungen zum mindesten übertrieben, da in gut durchlüfteten Böden die H_2S -, HCNS -, u. HCN -salze rasch oxydiert werden, woraus folgt, daß rohes Gaswasser am besten mehrere Wochen vor der Aussaat auf den Acker gebracht wird; die Kopfdüngung ergab nur in einigen Fällen keine Verbrennung. Ebenso wird die Giftigkeit der Phenole überschätzt, vielmehr werden auch sie in geringen Konz. durch die Bodenbakterien in weitgehendem Maße abgebaut. (Gas- u. Wasserfach 66. 25—27. Mitt. des Gasinstituts.) RASZFIELD.

O. Munerati, *Schützen niedrige Temperaturen keimendes Getreide vor dem Brande?* Die Keimlinge entgehen dem Brandbefall, wenn die frühen Entwicklungsstadien bei niederen Temp. verlaufen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 235 bis 239.) LEWIN.