

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Henrich, *Zur Erinnerung an Johann Wolfgang Doebereiner (1780—1849)*. Ein Lebensbild zum 100. Jahrestag der Entdeckung der katalyt. Wrkg. des Pt. (Ztschr. f. angew. Ch. 36 482—84) JUNG.

F. Mayer, *Paul Friedländer* †. Nachruf auf den am 29. August 1857 geborenen Dozenten der Techn. Hochschule Darmstadt, Vf. der „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation“. (Chem.-Ztg. 47. 765. Frankfurt a. M.) JUNG.

Percival J. Fryer, *Frank Edwin Weston*. Nachruf für den Leiter der chem. Abteilung des Regent Street Polytechnic, geb. 1867, gest. 4. I. 1923. (Journ. Chem. Soc. London 123. 958—59.) HEETER.

Samuel Sugden, *Elektronenvalenztheorien und Stereochemie*. Vf. bringt kurz die wichtigsten Einwände, die aus stereochem. Gründen gegen die Theorie der Atomstruktur nach LEWIS-LANGMUIR erhoben werden können. Um die freie Rotation um die Verbindungslinie, wie sie bei 2 einfach gebundenen C-Atomen vorhanden ist, zu ermöglichen, kann nach den stat. Theorien von LEWIS-LANGMUIR nur angenommen werden, daß entweder die beiden Elektronen der Kovalenzbindung ganz dicht beisammen oder symmetr. auf der Verbindungslinie der Kerne liegen. Gegen diese Vorstellung ist aber wieder einzuwenden, daß dann sehr große Abstoßungskräfte zwischen den beiden Elektronen auftreten müßten. Vf. hielte ein dynam. Modell der Kovalenz für sehr wertvoll. — Geometr. Isomerie bei Doppelbindungen bietet ebenfalls Erklärungsschwierigkeiten, insbesondere ist die Theorie von LOWRY (Journ. Chem. Soc. London 123. 822; C. 1923. III. 274) unzureichend, der die Doppelbindungen als aus einer Elektrovalenz u. einer Kovalenz bestehend ansieht. Um eine einzige Kovalenz muß freie Drehbarkeit der Atome bestehen u. die einfache Überlagerung durch eine Elektrovalenz genügt nicht, um das Fehlen der freien Rotation bei Doppelbindungen anschaulich zu machen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1861—65. Birkbeck Coll.) BEHRLE.

Thomas Martin Lowry, *Notiz zur Theorie der freien Drehbarkeit*. Vf. führt gegenüber SUGDEN (vorst. Ref.) an, daß der Ruhezustand eines Mol. nicht mit seinem aktivierten Zustand, auf den stereochem. Grundsätze nicht ohne weiteres anwendbar sind, zusammenzufallen braucht. Außerdem sind die VAN'T HOFF'schen Anschauungen über Stereochemie dadurch über den Haufen geworfen, daß entgegen der Voraussage aus seinen Modellen bei Diphenylderivv. sowohl Stereoisomerie als auch opt. Aktivität gefunden wurde, so daß das Problem der freien Drehbarkeit auf der ganzen Linie wieder zur Diskussion offen steht. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1866—67. Cambridge, Univ.) BEHRLE.

A. Pearse Jenkin, *Über die Struktur des Moleküls*. Vf. will die Atomsysteme von BOHR u. von LANGMUIR durch die Annahme verknüpfen, daß im Falle des Zusammentretens von 2 oder mehr Atomen dies nicht in derselben Ebene zu geschehen braucht, in der die Elektronen kreisen. Mit dieser Hypothese geht er auf das einzigartige Verh. von H bei chem. Verb. ein u. gibt in Anlehnung an BRAGG (Nature 111. Suppl. III.; C. 1923. III. 329) ein Strukturmodell für Weinsäure. (Nature 111. 326. Trewirgie, Redruth.) BEHRLE.

E. D. Eastman, *Der Masseneffekt in der Entropie der Substanzen*. Vf. will die Hypothese bestätigen, daß der Masseneffekt in der Entropie aller Substanzen

gleich ist. Er beschränkt die Hypothese auf solche Substanzen, in denen gleiche Energieverteilung vorliegt, u. um Komplikationen zu vermeiden, wendet er sie auf Körper an, in denen die Atomanordnung ähnlich ist bezw. die Atomamplituden annähernd gleich oder zu berechnen sind. Die Beweisführung besteht im Vergleich der experimentell bestimmten molaren Entropie mit den berechneten. Er benutzt zur Berechnung die Näherungsgleichung $S = 3/2 R \ln A_1 A_2 A_3 \dots A_n + k$. n ist die Anzahl der Atome u. k eine experimentell bestimmbare Konstante. Für zweiatomige Gase wird $S_3 = 3/2 R \ln A_1 A_2 + k_3$. Bei Berücksichtigung der Amplitude der Atomschwingungen erweitert sich die Gleichung für zweiatomige Gase zu $S_4 = 3/2 R \ln A_1 A_2 + \alpha \ln M + k_4$. Als dritte Gleichung benutzt Vf. die von LATIMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 818; C. 1921. III. 269) vorgeschlagene Form $S_5 = 3/2 R \ln M + 1/2 R \ln A_1 A_2 + k_5$. Zum Vergleich dienen die von LEWIS, GIBSON u. LATIMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1008; C. 1923. III. 1199) experimentell bestimmten S -Werte. Von zweiatomigen Gasen berechnet Vf. S_3, S_4 u. S_5 (25°, 1 Atmosphäre) für $H_2, N_2, O_2, Cl_2, Br_2, J_2, HCl, HBr, HJ, CO$ u. NO. Die mittleren Abweichungen von den experimentell gefundenen Werten betragen für S_3 1,2, für S_4 0,9 u. für S_5 2,3 Einheiten. Die Hypothese ist also für zweiatomige Gase bestätigt. Für drei-, vier- u. sechsatomige Gase sind die Abweichungen etwas größer u. betragen durchschnittlich 3,5 Einheiten. Auch hier ist in Anbetracht der wenigen ungenauen Messungen die Hypothese bestätigt. Für Metalle prüft Vf. die Näherungsgleichung von LINDEMANN (Physikal. Ztschr. 11. 609; C. 1910. II. 715), $S_6 = 3/2 R \ln A + R \ln -\sqrt{T_m}^{-1/2} + k_6$. T_m ist F , V das Atomvol. Schließlich berechnet er die Entropien nach EINSTEIN'S Gleichung (Ann. der Physik [4] 34. 170; C. 1911. I. 457) $S_7 = 3/2 R \ln A + R \ln V^{-1} \beta^{3/2} + k_7$. β ist die Kompressibilität. Für 33 Metalle weicht S_6 um 0,8, S_7 um 0,7 Einheiten im Durchschnitt von den experimentell gefundenen Atomentropien ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 80–83. Berkeley [Cal.]

LINDNER.

Herbert Brereton Baker, *Änderung von Eigenschaften von Körpern beim Trocknen*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 568; C. 1922. III. 1077.) Vers., die meist zusammen mit A. Smits ausgeführt wurden, ergaben: 10 Jahre getrocknetes *Bzl.* ließ sich in Fraktionen zerlegen, die höchste beobachtete Temp. des Dampfes war 87°. Die FF. von SO_3 (20 Jahre getrocknet), *Br* (10 Jahre getrocknet) u. C_6H_6 (10 Jahre getrocknet) waren 61°, $-4,5^\circ$ u. 6°. Die DD. von \dot{A} . (10 Jahre getrocknet) betrug 81,7, über das Doppelte des n . Wertes, die von CH_3OH (10 Jahre getrocknet) 45 statt 15. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1223 bis 1224. Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

HERTER.

C. E. Guye, *Kinetische Auslegung der van't Hoff'schen Regel*. Vf. hatte gezeigt, daß man eine dissoziierende Wrkg. als Funktion der Kraftimpulse auffassen kann, welche während eines Stoßes wirken. Unter Zuhilfenahme des MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilungssatzes leitet nun Vf. aus dieser Hypothese die Reaktionsgeschwindigkeiten für elast. u. unelast. Stöße ab. Das Ergebnis steht mit der VAN'T HOFF'Schen Regel, daß eine Erhöhung der Temp. um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt, im Einklang. Als Beispiel ist die Zunahme der Dissoziation des H_2 bei einer Temperaturerhöhung um 10° berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 835–38.)

BECKER.

Einar Hammarsten und Harald Hammarsten, *Über den osmotischen Druck einiger hochmolekularen Elektrolyte*. Vf. prüfen die Hypothese, wonach größere Ionen, indem sie die Bewegungsfreiheit von kleineren Ionen behindern, die osmot. Wirksamkeit derselben aufheben. Für Elektrolyte mit ungleich großen Ionen werden die Ionenkonz. aus den Leitfähigkeitsmessungen u. potentiomet. bestimmt u. mit den aus den osmot. Drucken u. den Gefrierpunktserniedrigungen ermittelten Gesamtkonz.

verglichen. *Guanylsäure* u. ihr Na-Salz zeigen einen n. Druck, der osmot. Druck der *Thymonucleinsäure* ist kleiner als der für den undissoziierten Zustand berechnete. Auch Na-Thymonucleinat, *Na-Glykocholat*, *Taurocholsäure* u. Na-Taurocholat sind osmot. wenig wirksam; die Anomalien sind um so schärfer, je größer das Mol.-Vol. des Körpers ist. Bei *Protamin-* u. *Histonchlorid* wurde ein kleinerer osmot. Druck gefunden, als der für die $[Cl^-]$ allein berechnete. Aus den von BILTZ (Ztschr. f. physik. Chem. 77. 91; C. 1911. II. 256) gemessenen osmot. Drucken von Farbstoffen folgt, daß auch diese die osmot. Aktivität der mit ihnen verbundenen kleineren Ionen abschwächen können. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 27. 16 S.)

BIKERMAN.

A. G. Doroschewski, *Über die Verteilung des Lösungsmittels zwischen den in ihm gelösten Stoffen*. 6. Mitt. *Die Drehung der Polarisationssebene durch Zucker in Salzlösungen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 550; C. 1923. III. 517.) Die nach der Formel des Vf. berechneten Drehungsvermögen stimmen mit den beobachteten überein. Das Lösungsm. verteilt sich also zwischen den Salzen u. Zucker proportional der äquivalenten Konz. des Gelösten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 408—13. 1917.)

BIKERMAN.

C. Dieterici, *Eine mechanische Theorie der Lösungen*. Wendet man die VAN DER WAALSsche Gleichung in ihrer allgemeinen Auffassung $p + \pi = RT/(v-b)$ (p = der äußere Druck, π = der Kohäsionsdruck) auf W., A., Ä., CH_3OH , Aceton u. CS_2 an, so folgt aus den Kompressibilitätsmessungen AMAGATS, daß b bis zu Überdrucken von 1000 Atm. als konstant angesehen werden darf, für W. ist $b = 13,491 \text{ cm}^3$, $\pi = 5270 \text{ Atm.}$ (vom äußeren Druck unabhängig). Das aus den opt. Messungen des Vf. berechnete wirksame Vol. $(n_D - 1) \cdot v$ (vgl. Ann. der Physik [4] 67. 337. 70. 558; C. 1923. I. 280. III. 180) ist ca. 2,2mal kleiner als b ; für CS_2 1,28mal kleiner. — Dieselbe Gleichung gibt auch die Druckvolumenkurve der NaCl- u. Zuckerlsgg. wieder; zieht man aus dem formal berechneten b -Wert für die Lsg. den für W. (bei dem nämlichen π) ab, so erhält man das Kollisionsvol. b_s des Gelösten, welches sich gleich dem Vol. der betreffenden Körper in festem Zustande erweist. Die b_s übriger Salze (KCl, KJ, $NaNO_3$, $CaCl_2$) weichen von den Voll. in festem Zustande ab, auch das Verhältnis des b_s zum „opt. wirksamen“ Vol. ist für verschiedene Elektrolyte verschieden. Mit der Konz. dagegen ändert sich b_s nicht. Aus den Kollisionsvoll. des Lösungsm. u. der Gelösten u. dem Binnendruck können die bei der Auflösung eintretenden Volumänderungen ermittelt werden. Auch für A. ergibt sich in wss. Lsgg. ein konstantes Kollisionsvol.; der Binnendruck der W.-A.-Gemische nimmt mit steigendem A.-Gehalt stetig ab. — Mit der Temp. ändern sich b von W. u. A. nicht, der Binnendruck des W. steigt, der von A. fällt. (Ann. der Physik [4] 72. 241—64. Kiel, Univ.)

BIKERMAN.

Wilder D. Bancroft, *Ausfällung von Solen durch Alkohol*. Die Ausfällung eines Sols durch A. beruht auf der Adsorption des A. durch die Ionen. Die Potentialdifferenz einer reversiblen Metallelektrode wird nicht nur durch die Konz. des Metallions bestimmt, sondern sie hängt von der Natur der übrigen in Lsg. befindlichen Ionen ab. Nimmt man an, daß z. B. positiv u. negativ geladene AgBr-Lsg. nicht den gleichen Lösungsdruck haben, so ist in den Formeln für die EK. u. die Löslichkeitsänderungen ein Fehler, da in ihnen vorausgesetzt ist, daß keine Adsorption stattfindet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 733—35. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.)

JOSEPHY.

V. A. Bailey, *Die Bewegung von Elektronen in Gasen*. (Vgl. TOWNSEND und BAILEY, Philos. Magazine [6] 43. 1127. C. 1923. I. 147.) Vf. diskutiert die verschiedenen Methoden zur Best. der Geschwindigkeit von Ionen und Elektronen in Richtung der elektr. Kraft. Die Methode von TOWNSEND erweist sich dabei derjenigen von RUTHERFORD überlegen. Unter diesem Gesichtspunkt werden die

Verss verschiedener Autoren verglichen, die sich dieser beiden Methoden bzw. Modifikationen davon bedient haben. (Philos. Magazine [6] 46. 213—218. Oxford, Queens College.)

BYK.

Richard Lorenz und W. Herz, *Dielektrizitätskonstante und Raumerfüllung*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 205; C. 1923. III. 706.) Die Berechnung der Raumerfüllung unter Zugrundelegung der DE. gab keine gute Übereinstimmung. Bei *Chlf.* u. *Ä.* kommen für die Raumerfüllung beim Kp. viel höhere Zahlen heraus, als dem Mittel bei vielen Stoffen 0,331 entspricht, ebenso bei *Propylacetat*, *Methylacetat*, *A.*, *CH₃OH* u. *W.* Die polare Natur der Molekeln erklärt die Abweichungen völlig befriedigend. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 369—71. Frankfurt a. M. Univ.; Breslau, Univ.)

JUNG.

Victor Henri, *Tesla-Spektren komplexer Verbindungen*. Vf. grenzt sein Arbeitsgebiet gegenüber MARSH u. STEWART (Nature 111. 115; C. 1923. III. 1198.) ab. (Nature 111. 289. Zürich.)

K. WOLF.

J. K. Marsh u. A. W. Stewart, *Tesla-Spektren komplexer Verbindungen*. Erwidern an HENRI (vorst. Ref.). (Nature 111. 289. Belfast.)

K. WOLF.

G. B. Bonino, *Spektrochemische Untersuchungen im Ultrarot*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach eingehender krit. Diskussion aller früheren Publikationen beschreibt Vf. seine Versuchsanordnung, die er im Gegensatz zu den meisten früheren Arbeiten zu möglichst vielseitigen, quantitativen Unterss. benutzen will. Strahlungsquelle: Nernstlampe mit Milliamperemeter; Ultraspiegelspektrometer nach RUBENS mit Steinsalzprisma, Thermosäule nach RUBENS ($1,1 \cdot 10^{-8}$ entspr. $1,4 \cdot 10^{-10}$ Amp.), Absorptionstrog aus Flußspat mit Schultzchem Körper, um eine kleine, scharf definierte Schichtdicke von 0,1 mm zu haben. Die Kalibrierung u. Meßart wird beschrieben; LANGLEYS Zahlen für die ultraroten Brechungsindices von NaCl werden allen Rechnungen zugrunde gelegt. (Gazz. chim. ital. 53. 555—575. Genua, Univers.)

W. A. ROTH.

G. B. Bonino, *Spektrochemische Untersuchungen im Ultrarot*. II. *Beobachtungen über die Absorption der Alkohole*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. wiederholt die Messungen von HENRI (Études de Photochimie, Paris, 1919) u. bestätigt sie für die einfachsten Alkohole bei Innehaltung der gleichen Versuchsbedingungen; bei engerer Spaltöffnung aber verdoppelt sich die Bande zwischen $2,5 \mu$ u. $3,9 \mu$, für deren Maximum der molekulare Absorptionskoeffizient nach HENRI eine additive Funktion der Atomgruppen im Mol. sein soll. — Nach Ansicht des Vfs. kommt jene Absorptionsbande nicht dem OH oder CH_2 bzw. CH_3 , sondern dem Wasserstoff selbst zu, u. zwar die Bande bei $2,5 \mu$ dem H in der OH-Gruppe, die andere dem an C gebundenen. Eine ähnliche Absorption findet sich in allen anorgan. u. organ. Verb. des H, jeweils etwas verschoben, nach der Bindungsart des H. an eine Art Atome oder mehrere. In der Reihe HF, HCl, HBr sinkt die Frequenz der maximalen Absorption mit der Bildungswärme, was mit STARKS Valenztheorie in Zusammenhang gebracht wird. Vf. benutzt HABERS halbempir. Gleichung (das Verhältnis der Frequenzen im Ultraviolett u. im Infrarot = Wurzel aus dem Verhältnis der MM. des schwingenden Atoms u. der Elektronen), wobei wieder die Starkschen Valenzelektronen eingesetzt werden. Vf. kann so für KW-Stoffe, Säuren u. Alkohole mit dem Experiment gut übereinstimmende ultraviolette Frequenzen berechnen. Für andere Reihen von Verb. als die einfachsten, primären, n. Alkohole stimmt HENRIS Additivitätsgesetz nicht. Hingegen hängt der molekulare Absorptionskoeffizient für jene Bande mit der Anzahl H-Atome im Mol. zusammen: ist ϵ_1 der molekulare Absorptionskoeffizient einer Verb., mit n_1 H-Atomen im Mol., ϵ_2 derjenige einer Verb. mit n_2 H-Atomen, so gilt die Formel $\epsilon_2 = \epsilon_1 + C \cdot \log n_2/n_1$. Die Konstanten C sind befriedigend konstant für Äthyl- bis Amylalkohol, ferner in der Olefinreihe

für Decylen bis Hexadecylen (Verf. von COBLENTZ). (Gazz. chim. ital. 53. 575—82. Genua, Univ.) W. A. ROTH.

G. B. Bonino, *Spektrochemische Untersuchungen im Ultrarot. III. Über die Absorption in einigen Lösungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Eine genauere Unters. der Alkohole im Gebiet der doppelten Absorptionsbande ist mit dem schwach dispergierenden Steinsalzprisma kaum möglich. Vf. vermindert daher behufs genauerer Unters. die Größe der Absorption durch Verd. mit einem nichtabsorbierenden Medium (CCl_4). Hierbei spielt die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes mit, die nicht sicher ist. — Der Trog aus Flußspat wird durch ein dicht schließendes Metallgefäß mit planparallelen Flußspatwänden ersetzt, zwischen denen der Schutzsche Körper steht. Untersucht wird CH_3OH -Merck (Kp._{740,5} 64,1°) u. CCl_4 -Merck (Kp._{769,2} 76,8°), Schichtdicke 0,14 mm; Konzentrationsbereich $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ -n; Absorptionsmaxima bei 2,99 u. 3,11 μ . Der molekulare Absorptionskoeffizient steigt mit sinkender Normalität stark an. — Ferner wird Bzl. (Kp._{760,2} 80,4°) in CCl_4 untersucht in $\frac{1}{8}$ —0,01-n. Lsgg. u. 0,11 mm Schichtdicke. Auch hier steigt der mol. Absorptionskoeffizient für konz. Lsgg. linear an, um bei verd. einen konstanten größeren Wert zu erreichen; die Balysche Interpolationsformel $\epsilon = \epsilon_{\text{lim}}(1 - e^{-a \cdot V})$, wo V die Verd. ist, gilt für die konz. Lsgg. nicht. Nicht nur der maximale Absorptionskoeffizient innerhalb der Bande, sondern auch die Form der Absorptionsbande selbst ändert sich, sie verflacht sich mit steigender Konz. bis zum reinen Bzl. immer mehr. Da hierüber noch keine weiteren quantitativen Messungen in der Literatur vorliegen, ist eine theoret. Behandlung der Frage noch verfrüht. (Gazz. chim. ital. 53. 583—90. Genua, Univ.) W. A. ROTH.

G. B. Bonino, *Einfluß der Spaltöffnungen des Spektrometers auf die Form der Absorptionskurve bei Messungen im Ultrarot.* Vf. sucht eine Korrekptionsformel für den Einfluß der Weite der Spalte auf die Form der Kurve u. die Lage der Absorptionsmaxima aufzustellen. Die rein mathemat. Ausführungen u. die graph. Methode, auf die Vf. abkommt, entziehen sich jeder kurzen Wiedergabe. (Gazz. chim. ital. 53. 591—97. Genua, Univ.) W. A. ROTH.

N. Bohr, *Über die Quantentheorie der Linienspektren III.* (II. vgl. Danske Vid. Selsk. Skrifter, nat. og mat. Afd. [8] 4. 1. C. 1922. III. 221). In der allgemeinen Theorie der Serienspektren wird auf den Unterschied der Bogen- und Funkenspektren hingewiesen, die sich durch die Anzahl der Elektronen im Verhältnis zur Kernladung von einander unterscheiden. Es kommt dadurch eine Beziehung zwischen den Funken- u. Bogenspektren der Elemente verschiedener Reihen des period. Systems zustande. Gestützt wird diese allgemeine Auffassung durch Betrachtungen über die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen stationären Zuständen eines Atomsystems. Vf. behandelt dann die Serienspektren einzelner Elemente, insbesondere von He, Li, Be, sowie den Stark- u. Zeeman-Effekt. (Danske Vid. Selsk. Skrifter nat. og mat. Afd. [8] 4. 1 Teil III. 101—118. 1922. Kopenhagen.) BYK.

Wilhelm Biltz, *Über die Farben anorganischer Verbindungen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 169; C. 1923 III. 716). Vf. holt das Zitat einer Arbeit von MEISENHEIMER (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 304; C. 1921. III. 449) nach (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 372. Hannover, Techn. Hochsch.) JUNG.

William Payman und Richard Vernon Wheeler, *Die Verbrennung von zusammengesetzten Gasgemischen. Teil II. Gemische von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff mit Luft.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 363; C. 1922. III. 1215.) Das „Geschwindigkeitsgesetz“ gilt auch für Gemische, die CO enthalten, doch ist hier Anwesenheit von Wasserdampf notwendig, um überhaupt eine Verbrennung zu erzielen. Das Optimum liegt für CO-Luft-Gemische bei ca. 6% W., berechnet

auf CO. An Stelle des W. können auch H oder Verb., die H enthalten, z. B. CH_4 treten, doch müssen auch hier wenigstens Spuren von Feuchtigkeit zugegen sein. Die Mindestmenge H zur Erreichung der „effektiven“ Geschwindigkeit beträgt ca. 3%. Bei geringerer Konz. ist die Verbrennungsgeschwindigkeit nicht gleichförmig, sondern beschleunigt. Es werden ferner die Drucke bei Verbrennung im geschlossenen Gefäß gemessen u. daraus die Geschwindigkeiten errechnet. Auch hierfür ergibt sich die Gültigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes. Die Maximalgeschwindigkeit für CO-Luft-Gemische wird zu 120 cm/sec., für $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Luft zu 305 cm/sec., für $(3\text{CO} + \text{H}_2)$ -Luft zu 214 cm/sec. bestimmt. Die Werte stimmen mit den berechneten gut überein. Als Maximalwert der Verbrennungsgeschwindigkeit des Systems H-Luft wird der von HAWARD u. OTAGAWA (Journ. Chem. Soc. London 109. 83; C. 1916. II. 121) angegebene von 485 cm/sec. benutzt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1251—59. Sheffield, Univ.)
HERTER.

Albert Greville White, *Grenzen für die Fortpflanzung der Flamme in Dampf-Luftmischungen*. Teil II. *Mischungen von mehr als einem Dampf und Luft bei gewöhnlicher Temperatur und Druck*. (Teil I. Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1244; C. 1922. III. 1319.) An einer Reihe von Gasgemischen untersucht Vf., ob die Mischungsregel von LE CHATELIER auch anwendbar ist zur Berechnung der Grenzzus. der Gasgemische, bei denen eben noch eine Fortpflanzung der Flamme eintritt. Bezeichnen n_1, n_2, n_3 den Prozentgehalt der verschiedenen Komponenten in der Grenzgas Mischung u. N_1, N_2, N_3, \dots den Gehalt derjenigen Grenzgas Mischungen, die nur die eine Komponente im Gemisch mit Luft enthalten, so ergibt sich die Beziehung: $n_1/N_1 + n_2/N_2 + n_3/N_3 + \dots = 1$. In Gemischen von *Aceton-Methyläthylketon-Luft*, *Ae.-Aceton-Luft*, *Ae.-Alkohol-Luft*, *Ae.-Acetaldehyd-Luft*, läßt sich die Zus. der unteren Grenzgas Mischungen für alle Fortpflanzungsrichtungen u. die der oberen Grenzgas Mischungen für die nach unten gerichtete Fortpflanzung der Flamme nach diesem Gesetz berechnen. Lediglich in Gemischen von *Benzol-Toluol Luft* bestätigten die Vers. in allen Fällen die berechneten Werte. — In den Fällen, wo eine der Gaskomponenten mit k. Flamme brennen kann, z. B. in den ätherhaltigen, ist die Formel von LE CHATELIER nicht anwendbar. Die Fortpflanzung der k. Flamme wird augenscheinlich durch die Ggw. einer 2. Gaskomponente gehindert. Man kann in diesen Fällen das Bereich der Gasmischung, die die Flamme fortpflanzen, in 2 Teile einteilen, eine „kalte Zone“ u. eine „normale Zone“; in der ersteren verbrennt nur der Ae. mit k. Flamme. — Eine Ausnahme stellt das CS_2 ein. Für Mischungen, die nicht zu viel CS_2 enthalten, ist die Verbrennungswärme der 2. Gaskomponenten für die unteren Grenzgas Mischungen immer nahezu die gleiche. Wie früher bereits ausgeführt, scheint die Verbrennung des CS_2 durch die Verbrennungsprodd. katalysiert zu werden. Dieser katalyt. Prozeß wird verhindert durch die gleichzeitige Ggw. von Bzl., Ae., Aceton oder Acetaldehyd, während geringe Mengen von CO_2 oder CCl_4 ihn fast gar nicht beeinflussen. Aus den ternären Mischungsvers. berechnen sich die unteren Grenzzus. der binären Gemische CS_2 -Luft für die nicht katalysierte Verbrennung u. für die Fortpflanzung nach unten zu ca. 4%, obere Grenze 12%, Werte die ziemlich gut mit den früher aus der Verbrennungswärme des CS_2 berechneten übereinstimmen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2561—77. 1922. Ardeer, Nobel Labor.)
OHLE.

John David Morgan, *Das sogenannte Vor-Druckintervall bei Gasexplosionen*. Es ist bekannt, daß im Druck-Zeit-Diagramm die Druckkurve erst eine gewisse Zeit, die als Vordruckintervall bezeichnet wird, nach erfolgter Zündung zu steigen beginnt. Durch exakte Verss. wird festgestellt, daß die Erscheinung hauptsächlich auf dem Mangel an Empfindlichkeit des Indicators beruht. Der wahre Beginn der Druckkurve liegt nur soweit vom Zeitpunkt der Zündung ab, als die Druckwelle

braucht, um von der Funkenstrecke bis zum Indicator zu gelangen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1304—8. Birmingham.)

HERTER.

Jean Timmermans, *Über den natürlichen Schmelzpunkt gewisser allotroper Systeme*. Unter dem natürlichen F. eines Systems versteht man die Schmelztemp. einer Verb., die mit ihren Dissoziationsprodd. im Gleichgewicht ist. Theoret. lassen sich 3 Schmelzkurven aufnehmen: 1. Die Komponenten existieren nebeneinander, ohne zu reagieren, 2. das Reaktionsprod. ist nicht dissoziiert, 3. zwischen der Substanz u. den Dissoziationsprodd. besteht Gleichgewicht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 756—58. Brüssel, Univ.)

JOSEPHY.

J. R. Partington und W. G. Shilling, *Die Änderung der spezifischen Wärme der Luft mit der Temperatur*. (Vgl. PARTINGTON und CANT, Philos. Magazine [6] 43. 369. C. 1922. III. 39.) Zur Best. des Verhältnisses der spezif. Wärmen wurde die Schallgeschwindigkeit im Gase in Abständen von je 100° zwischen Zimmer-temp. u. 1000° gemessen. Ein großes Quarzrohr von 1 m Länge u. 4 cm lichter Weite wurde als Pfeife u. zugleich als elektr. Ofen benutzt. Oberhalb 800° ist es schwierig, längs eines hinreichend langen Rohrteiles gleichmäßige Temp. aufrecht zu erhalten, so daß die für 900° u. 1000° erhaltenen Werte ungenau sind u. die Messungen mit einem längeren Rohr wiederholt werden müßten. Die Länge der Pfeife u. damit ihre Tonhöhe wird durch einen Quarzpfropfen veränderlich gemacht. Die Temp.-Messung erfolgt mittels eines Thermoelements. Als Schallquelle dient ein Empfangstelephon, das durch einen Elektronenröhrengenerator betrieben wird, der Töne von sehr gut konstanter Frequenz liefert. Auf Trockenheit der verwandten Luft wurde besonders geachtet. Da vollständige Dichtigkeit des App. nicht zu erreichen ist, erhält das Gas im Innern einen geringen Überdruck, um das Eindringen von Verunreinigungen zu vermeiden. Unter Verschieben des Quarzpfropfens werden diejenigen Rohrlängen eingestellt, die maximal Resonanz des Telephontones in der Pfeife ergeben. Zu diesem Zwecke ist an dem Rohr ein weiteres Hartgummiseitenrohr angebracht, durch welches der Resonanzton abgehört wird. Zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit im freien Gase ist eine Korrektur für die Verminderung der Geschwindigkeit innerhalb des Rohres nötig. Zur Umrechnung der gemessenen Schallgeschwindigkeiten auf die spezif. Wärmen muß eine bestimmte Zustandsgleichung für das Gas zugrunde gelegt werden. Bis 700° werden die Meßresultate durch die Formel dargestellt: $C_v = 4,849 + 0,000358 T$. g cal. Oberhalb dieser Temp. scheint C_v schneller mit der Temp. anzuwachsen. Vf. sind zurzeit beschäftigt, *Stickoxyde* u. *CO* nach dieser Methode zu untersuchen. (Trans. Faraday Soc. 18. 386—393. Univ. London.)

BYK.

Aloy und Valdigué, *Durch Uransalze unter dem Einfluß des Lichts hervorgerufene Oxydationen und Reduktionen. Antioxygene Wirkung der Phenole*. Größtenteils ident. mit einer früher referierten Arbeit (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 572; C. 1923. III. 1061). Uranacetat wird durch A. oder Glucose im Licht zu U_3O_8 reduziert. Eine 0,2%ig. Hydrochinonlg. gibt mit Uranacetat eine rote Lsg., aus der bei 100° U_3O_8 ausfällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1229—31.)

RICHTER.

B. Foresti, *Untersuchungen über die Katalyse mittels feinverteilter Metalle*. — I. *Wärmetönung bei der Adsorption von Wasserstoff auf fein verteiltem Nickel*. Wenn die katalyt. Wrkg. des Ni, wie angenommen, auf einer Dissoziation des H_2 beruht, müßte die Adsorptionswärme negativ sein; aus dem Temp.-Koeffizient der Adsorption u. der Reaktionsgeschwindigkeit sind Werte von +12,2 kcal. bis 0 abgeleitet. — Der Vf. mißt die Adsorptionswärme direkt mit Hilfe eines BUNSENschen Eiscalorimeters, dessen Capillare mit W. von 100° geeicht wird (1 mm = 0,642 mittl. cal.). Für den Gang des Calorimeters wird wie üblich korrigiert. Die adsorbierte Menge wird gleichzeitig mit der Wärmetönung gemessen. Das Ni war

aus bas. Carbonat bei 300–320° hergestellt u. im Adsorptionsgefäß bei 300° mit H_2 reduziert. Ein Adsorptionsvers. dauert etwa 15 Min. bei Anwendung von 8,54 g Ni (adsorbierte Menge 3–5 ccm Gas). Pro g-Mol. H_2 werden im Mittel von 4 Verss. 11,44 kcal. entwickelt (10,96–11,98). Der Partialdruck des H_2 über dem Ni zu Beginn jedes Vers. ist etwa 0,13 mm. Beim Abpumpen wird Wärme gebunden, doch ist sie nicht quantitativ meßbar, da die Rk. zu langsam vor sich geht. Die Gesamtsumme des adsorbierten Gases hängt von den Versuchsbedingungen u. der Art ab, wie das Ni reduziert wird, ferner vom Grade des Vakuums vor der Adsorption u. der Länge der Zeit, die das Ni diesem Vakuum ausgesetzt wird. Daher ist die Sättigung des Metalls mit Gas schwer genau zu messen, u. aus ihrem Temp.-Koeffizienten läßt sich die Adsorptionswärme nur ungenau ableiten. (Gazz. chim. ital. 53. 487–93. Parma, Univ.) W. A. ROTH.

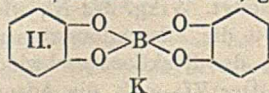
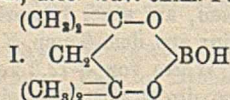
B. Anorganische Chemie.

A. Ch. Vournazos, *Über die komplexen gemischten Antimonjodobromide*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 535; C. 1921. III. 466.) Leitet man zu einer Suspension von SbJ_3 in Eg. getrocknetes HBr -Gas, so tritt Lsg. ein. Die Farbe schlägt von strohgelb nach rotbraun um. Aus dem Verbrauch an HBr u. aus Kryoskop. Bestst. ergibt sich die B. von *Antimonjodobromwasserstoffsäure* (SbJ_2Br)H. In Eg., Xylol u. Amylalkohol bilden sich bei Wasserbadtemp. aus SbJ_3 u. Bromiden Salze der Säure, die von W., absol. A. u. Ä. sofort zers. werden. Dargestellt wurden (SbJ_2Br)Na, kleine orangegelbe Krystalle, (SbJ_2Br)K, orangefarbene Krystalle, (SbJ_2Br) NH_4 , karmoisinrote Krystalle, (SbJ_2Br)Li, gelbrote Krystalle, (SbJ_2Br)Zn, braune, doppelbrechende Tafeln, ziemlich beständig, von W. langsam zers., (SbJ_2Br)Cd, wie die Zn-Verb. Alle zerfallen bei Rotglut in die Komponenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 164–67. 1922.) HERTER.

Arthur Colefax, *Eine Untersuchung über Calciumcarbid*. Die Ausführungen von POPE (Chemistry and Ind. 42. 5. 169; C. 1923. I. 1351. III. 724) hierzu werden bestritten. Vf. hat die Frage, ob *Calciumcarbid* als eine organ. Verb. zu betrachten sei, nie erwogen. Polemik. (Chemistry and Ind. 42. 239–40. London.) RÜHLE.

P. H. Hermans, *Vorläufige Mitteilung über Borsäureverbindungen von einigen organischen Körpern, die mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten. Bor als fünfwertiges Element*. 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol gibt mit Borsäure auch in verd. wss. Lsgg. eine swl., gut krystallisierende Verb.: Löslichkeit bei 25° 4,46 g in 100 ccm; F. 100–102°, etwas flüchtig mit safranähnlichem Geruch, etwa von der Stärke der Borsäure; das Diol erhöht daher die Löslichkeit der Borsäure nicht. Ähnlich verhalten sich 2,4-Dimethylhexan-2,4-diol, Pentan-2,4-diol, Pinakon. Andeutungen von Verbb. mit Borsäure geben auch Trimethylenglykol, Glykol u. cis-Cyclohexan-1,2-diol, so daß wahrscheinlich alle 1,2- u. 1,3-Diole Borsäureverbb. zu bilden vermögen. In wss. Lsg. tritt teilweiser Zerfall ein (Verb. I. laut Kryoskopie zu 75%). Einige Mono- u. Dikaliumsalze werden dargestellt, von denen die meisten mit HCl u. Methylorange quantitativ titrierbar sind. Da trans-Diole keine Borsäureverbb. geben, hat man ein bequemes Mittel, cis- u. trans-Verbb. zu unterscheiden.

Die stärker sauren Borsäurekomplexverbb. (vgl. z. B. BÖESEKEN, OBREEN u. VAN HAEFTEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 184; C. 1917. II. 918) gehören einem

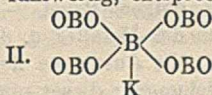
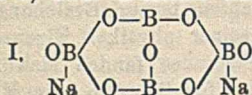


anderen Typus an. Die Analyse des *K-Dibrenzcatechinborats* (II.) wird nach einer verbesserten Methode wiederholt u. die einfachere Zus. $C_{12}H_{18}O_4BK$ gefunden. Hier ist das Bor fünfwertig (Koordinationszahl 4). Die (recht starke) *Dibrenzcatechin-*

borsäure kann durch Erhitzen des Anilinsalzes im Vakuum auf 100–120° u. Sublimieren im Vakuum bei 200° dargestellt werden. Das K-Salz ist in k. W. wl., die Lsg. reagiert alkal., trotzdem die Säure erheblich stärker ist als Borsäure. Quantitative Titration mit HCl unmöglich. — *cis-Cycloheptan-1,2-diol* gibt mit Borsäure eine stärkere fl. Säure vom gleichen Typus, die erst in sehr kleinen Mengen dargestellte *Dicisycloheptandiolborsäure*. Das Anilinsalz (F. ca. 50°) wird analysiert. Zum gleichen Typus gehören *Bordicitronensäure* u. *Bordisalicylsäure*, deren Salze aufs neue analysiert werden. Es sind Derivv. der unbekanntenen Säure $[B(OH)_2]H$. Wahrscheinlich ist die Konst. der Metaborsäure $[O:BO]H$, die der einbas. Orthoborsäure $[(OH)_2B:O]H$ im Gleichgewicht mit $B(OH)_3$, welche letztere die Flüchtigkeit mit Wasserdampf bedingt. Säuren vom Typus I. sind wie Borsäure sehr schwach; sie können wahrscheinlich W. aufnehmen, wofür die Existenz von Dikaliumsalzen spricht. Ein zweites Mol. Diol wird nur aufgenommen, wenn die OH-Gruppen räumlich besonders günstig liegen. Mit dreiwertigem Bor konnte man für die stärkeren Polyborsäuren keine plausiblen Strukturformeln aufstellen, mit fünfwertigem Bor ist das leicht möglich. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 626–36. 1922. Delft, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

J. Böseken. *Die Valenz des Bors.* Vgl. vorst. Ref., in dem ein ganz neuer Typ von Verbb. beschrieben ist. Die starke *Dibrenzcatechinborsäure* wird in wss. Lsg. zum Teil in die Komponenten aufgespalten. Ihre räumliche Konst. wird diskutiert, ebenso der innere Aufbau des Mol. aus Protonen u. Elektronen, wobei der Vf. die Kosselschen Anschauungen benutzt, erweitert u. vereinfacht. Er geht von einfachen anorgan. Borverbb. aus. Selbst die Fluoratome im *Borfluorid* sind nicht polar gebunden (6 Elektronen in der Außenschale, also ungesätt. u. befähigt, polare HBF_4 u. nicht polares $NH_3 \cdot BF_3$ zu bilden). In den Additionsverbb. des BF_3 ist das Bor als vierwertig anzunehmen. Die schwache, flüchtige Borsäure u. ihre Ester sind Verbb. von B^{III} (nicht polare Bindungen); nur ein kleiner Teil der Säure in wss. Lsg. leitet sich vom vierwertigen Bor mit einer polaren Bindung ab, ebenso die nichtsauren Komplexe, während das B in den Komplexsäuren *fünfwertig* ist mit einer polaren Bindung. Die vier nichtpolaren Bindungen gruppieren sich tetraedr. um das Boratom. Die Monoderivv. des Brenzcatechins müßten opt. akt. sein.

Das negative Komplexion bildet sich leicht, 1. wenn die OH-Gruppen der Dirole günstig liegen, 2. wenn der organ. Rest einen elektronegativen Charakter besitzt, 3. wenn das andere Atom leicht ein Elektron abgibt. Alle 3 Punkte sind von HERMANS (s. vorst. Ref.) bestätigt. — Auf Grund obiger Überlegungen erklären sich manche auffallenden Tatsachen in dem Verh. der *anorgan. Borverbb.* (B. von Polyboraten, B. von Komplexen). *Borax* muß die Konst. (I.) haben. Das Metall sitzt direkt am Bor, zwei B-Atome sind drei-, zwei fünfwertig, entsprechend hat das



K-Pentaborat die Konst. (II.). Es ist nach Obigem nicht verwunderlich, daß die Herst. von Haloidverbb. BX_4 STOCK nicht gelang. Verbb. von B^{IV} sind nur möglich, wenn gleichzeitig ein Elektron aufgenommen wird. B_2H_6 , in dem Bor scheinbar vierwertig ist, dürfte eher eine Kombination von B^{III} u. B^V sein. Ebenso läßt sich die Konst. der anderen Borane erklären: B_2H_6 ist $H[B(BH_2)_2]$ mit 4 dreiwertigen Boratomen u. einem fünfwertigen, das die Salzbildung mit KOH ohne weiteres erklärt. — Daß Boralkyle NH_3 addieren, erklärt sich wie beim BF_3 (nicht polare Verb. von B^{IV}). *Borstickstoff* muß stark polymerisiert sein, der Aufbau ähnelt voraussichtlich dem des Diamanten, in kristallisiertem Zustand dürften seine physikal. Eigenschaften denen des Diamanten noch ähnlicher sein. Der Valenzbegriff tritt

hier ganz hinter dem Wernerschen Koordinationsbegriff zurück. — In den Additionsverb. von Borsäureestern mit Alkoholaten wie $\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$ treten wieder 4 nichtpolare und eine polare Bindung auf. Auch die Konst. der *Boraniumverb.* kann nach den Kosselschen Anschauungen aufgeklärt werden. Bei den Elementen der zweiten Periode treten Komplikationen auf. — Beim Eingehen von Verb. spielen beim B Elektronenpaare eine große Rolle, die nicht elektr., nichtpolare Bindung kann durch solche Paare bewirkt werden. Die nichtpolare Bindung ist die geschlossener, die zu weniger reaktiven Stoffen führt als die polare. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 591—605. 1922. Delft.)

W. A. ROTH.

John L. Haughton und G. Winifred Ford, *Eine Bemerkung über die Systeme, in denen Metalle kristallisieren*. Die Vff. stellen zunächst tabellar. die ihnen bekannt gewordenen Kristallstrukturen oder Kristallsysteme von Metallen zusammen; die bekannten Regelmäßigkeiten, soweit sie gleichen Typus der Kristallstruktur innerhalb der Metalle gleicher Vertikalspalten des period. Systems der Elemente betreffen, werden hervorgehoben u. besprochen. — In einer zweiten Tabelle werden 20 Paare von Metallen verglichen, die zufolge ihrer Schmelzdiagramme eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Es werden 4 Fälle unterschieden: 1. Die Komponenten besitzen gleiches Raumgitter; hierher gehören Ag—Au, Ag—Pd, Au—Cu, Au—Pd, Au—Pt, Bi—Sb, Cu—Ni, Cu—Pd, Cu—Pt. — 2. Von einer der Komponenten existieren mehrere Modifikationen. a) Die beiden bei der höchsten Temp. beständigen Formen haben gleichartiges Raumgitter; hierher gehört Fe—Ni, Fe—Pt; b) Von den beiden Komponenten hat die eine nur bei tieferen Temp. dasselbe Raumgitter wie die andere oder deren bei höherer Temp. beständige Modifikation; hierher rechnen die Vff. zunächst Co—Fe, u. Co—Ni; nach Diskussion der röntgenograph. Befunde einer hexagonal dichtgepackten u. einer flächenzentriert-kub. Modifikation des Co wird aber die letztere als die wahrscheinlich bei höherer Temp. stabile betrachtet, so daß Fall 2b zu 2a u. damit analog 1 wird. 3. Die Komponenten haben nicht das gleiche Raumgitter; hierher gehören Co—Cr, Cr—Ni, In—Pb. Für die beiden ersteren halten die Vff. eine Revision der Schmelzkurven für notwendig; für In—Pb wird die große Ähnlichkeit des flächenzentriert-tetragonal (mit $a:c = 1:1,06$) kristallisierenden In mit einem flächenzentriert-kub. Gitter, wie Pb, als Erklärung angenommen. — Somit stimmt mit Ausnahme der beiden Cr-Legierungen die von den Vff. hervorgehobene Regel, daß Metalle, die als binäre Legierungen lückenlose Mischkristallreihen bilden, mit gleichem Raumgitter kristallisieren. 4. In den Fällen, wo das Raumgitter der einen Komponente zurzeit noch nicht bekannt ist (hierher gehören Cu—Mn, Fe—Mn, Fe—V, Mn—Ni), führt die Vff. die Annahme eines flächenzentriert-kub. Raumgitters für Mn u. V zur Bestätigung der obigen Regel. — Die Vff. suchten ferner Beziehungen zwischen Kristallsystem des Metalles u. dem Wechsel seiner physikal. Eigenschaften beim F. zu finden. Mit Ausnahme des elektr. Widerstandes fanden sich keine gesetzmäßigen Beziehungen; dieser nimmt nämlich nur für Bi u. Sb beim F. ab, in allen anderen Fällen aber zu. (Trans. Faraday Soc. 18. 112—18. 1922.) SPANGENBERG.

F. Rinne, *Bemerkungen zum Stereogramm des kristallinen Chlornatriums*. Besprechung der NaCl-Struktur hinsichtlich der eigenartigen isomorphen Mischung infolge des Anteils der Isotopen $\text{Cl}_{(35)}$ u. $\text{Cl}_{(37)}$ u. in bezug auf die vom Vf. nach BRAGG konstruierten kugeligen Atombereiche. Kennzeichnung der verschiedenen Flächenlagen durch Verschiedenheit dieser Atompäckungen. Erörterung verschiedener physikal. (Festigkeit, Spaltbarkeit, Translation) u. chem. (Wachstumsgeschwindigkeiten, Trachtbeeinflussung) Verhältnisse auf Grund der hierüber erschienenen Literatur. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 421—23. 1922.) SPANGENBERG.

Julius Meyer, *Zur Kenntnis der Thallisulfate und der Thalliselenate*. Die

Löslichkeit des Tl_2O_3 bei konstanter Temp. in H_2SO_4 verschiedener Konz. u. die Zus. des entstehenden Bodenkörpers einerseits u. die Einw. der Temp. auf die Löslichkeit u. die Konst. der festen Phase andererseits wurden untersucht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit eines Thallsulfates oder -selenates in ein andres ist sehr gering, sie steigt mit der Temp., bei 90° sind ca. 6–7 Stdn. erforderlich. Die Salze sind nur in saurer Lsg. beständig u. absorbieren H_2SO_4 . Sie können nur auf Tonscherben getrocknet werden. Tl wurde als Tl_2O_3 , Tl_2SO_4 oder titrimetr. mit $KMnO_4$, H_2SO_4 wurde als $BaSO_4$ u. H_2SeO_4 wurde als elementares Se bestimmt. Tl_2O_3 ist in reinem W. unl. Für das bas. Salz $Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$ u. die Thallschwefelsäure $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ sind Löslichkeitskurven gezeichnet, wie auch ein räumliches Modell für die Existenzbereiche der beiden Verbb., welche sich auf die entsprechenden Se-Verbb. übertragen lassen. Entgegen den Angaben im Gmelin-Kraut findet Vf. zwischen Tl_2O_3 u. H_2SO_4 bzw. H_2SeO_4 nur die beiden angeführten Verbb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 614–15. Breslau, Univ.) JOSEPHY.

L. Losana, Über die Allotropie des Zinks. BINGHAM (Metal Ind. [London] 17. 346; C. 1921. I. 348) hat die beiden Umwandlungstemp. zu 170° u. 310° gefunden, doch sind seine Schlüsse nicht zwingend. Der Vf. wendet feinere Methoden an (vgl. LOSANA u. MONTEMARTINI, Gazz. chim. ital. 53. 89; C. 1923 IV. 378). Das verwendete Zink war 99,87% ig. (0,023% Sn, 0,029% Pb, 0,043% Fe, Cd u. Cu in Spuren). Das Registrierdilatometer wird je nach der Temp. (-130 bis $+350^\circ$) mit verschiedenen KW-stoffen u. Zn in Stückchen beschickt. Bei 176° nimmt die D. abrupt um 1,02% zu (BINGHAM: 0,97%), bei 320° um 0,42% ab, die drei Zn-Modifikationen besitzen verschiedene Ausdehnungskoeffizienten. Beim Abkühlen sind die vom Registrierdilatometer aufgezeichneten Kurven weniger scharf, die Umwandlungen merklich verzögert. — Vf. wiederholt seine Messungen nach der Le Chatelier-Broniewskischen Differentialmethode: ein Block aus Zn u. ein gleich groß mit gleicher Wärmekapazität aus Al (als einem Metall, das bis 500° keine Anomalien zeigt) befinden sich therm. gut isoliert in einem sehr langsam angeheizten bzw. abgekühlten Ofen; eine empfindliche Thermosäule mit, in Ausbohrungen der gegenüberliegenden Metallstücke eingelassen, die Temp.-Differenz beider Stücke ($1^\circ = 1$ cm des Meßfilms), während ein zweites Thermolement die Temp. des Al-Blocks anzeigt. Beim Erwärmen erhält Vf. die Umwandlungspunkte zu 173 u. 323° , beim Abkühlen zu 158 u. 305° . Man kann also schließen: α -Zn ist stabil zwischen -150 u. $+174^\circ$, β -Zn zwischen 174 u. 322° , bei höheren Temp. γ -Zn. Die therm. Kurven zeigen ferner bei ca. -80° einen schwachen Knick. — 1% Sn verdeckt bereits den ersten Umwandlungspunkt, während der zweite noch bei 20% Sn deutlich meßbar bleibt. Cd-Zusatz nähert die beiden Umwandlungstemp. einander u. verflacht die Kurven (bei 20% Cd erste Umwandlung bei 210° , zweite bei ca. 300°). Fe-Zusatz verdeckt schon in kleinen Mengen die erste u. verschiebt die zweite zu höheren Temp., oberhalb 7% Fe ist keine Diskontinuität mehr nachweisbar. (Gazz. chim. ital. 58. 539–45. Turin, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

L. Losana und E. Carozzi, Die ternären Legierungen Aluminium-Zinn-Zinn. Die Vf. benutzen 99,83% ig. Al, 99,92% ig. Sn u. Zn; Methodik ähnlich wie in vorst. Ref. Von den binären Systemen wird das aus Al-Sn nachgeprüft, soweit Al-arme Legierungen in Frage kommen; hier, sowie beim System Al-Zn werden die früheren Resultate bestätigt. Das Verh. der ternären Legierungen ist recht einfach: die Liquidusisothermen verlaufen fast geradlinig, die Liquidusoberfläche fällt vom F. des Al bis etwa 500° sanft ab, dann rascher zu dem Einschnitt, dessen tiefster Punkt das Eutektikum mit 1,46% Al, 10,37% Zn u. 88,17% Sn u. dem F. 194° ist; von ihm steigt die Oberfläche zum Sn hin stark an. Die beiden monovarianten Linien vom Eutektikum Zn-Al zum Eutektikum Sn-Al u. die zweite, kurze, vom Eutektikum Zn-Sn zum ternären Eutektikum werden sorgfältig festgelegt.

Al u. Zn bilden in einem ziemlich großen Teil des Diagramms feste Legg.; der Umwandlungspunkt dieser Mischkrystalle wechselt nach dem Al-Gehalt. Bei hohem Zn-Gehalt kann man den zweiten Umwandlungspunkt des Zn (325–330°) schwach beobachten, während der zweite Umwandlungspunkt des Sn (ca. 158°) stärker ausgeprägt ist. Eine Mikrophotographie des ternären Eutekticums u. eines Al-reicheren Gemisches werden abgebildet. (Gazz. chim. ital. 53. 546–54. Turin, R. Politecnico.)

W. A. ROTH.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Symmetrie und Krystallstruktur von Zinkbromathexahydrat, $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$* . Ausgezeichnete, zur röntgenograph. Unters. geeignete Krystalle von oktaedrischem Habitus bilden sich sowohl bei langsamem Abkühlen, wie bei langsamem Verdampfen von Legg. Im Elementarparallelepiped befinden sich mit Rücksicht auf die D. vier chem. Moleküle; seine Seitenlänge ist dann 10,31 Å. Von Oktaeder- u. Würfelflächen wurden Lauephotogramme aufgenommen. Da diese den Mangel an Symmetrieebenen zeigen, ist die Symmetrie entweder die der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen oder der dyakisdodekaedrischen Klasse des regulären Systems. Es ergeben sich als Punktlagen für die Atome Zn: 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ u. für Br: u, u, u ; $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}$. $\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u$; $\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}$ u. $\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$; $\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, u$; $u, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}$; $u + \frac{1}{2}, u, \frac{1}{2} - u$. Für die O-Atome der Bromationen u. die der H_2O -Gruppen ergeben sich allgemeinste Punktlagen der Raumgruppe T_h^0 . Der Wert für u liegt wahrscheinlich in der Nähe von $\frac{1}{4}$. Die H_2O -Gruppen sind offenbar gleichmäßig an die Zn-Atome geknüpft, analog der Verteilung der (NH_3) -Gruppen in dem früher bereits in gleicher Weise untersuchten Nickelhexammonchlorid u. -nitrat, deren Struktur der hier gefundenen gleicht (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1239. 1260; C. 1923. III. 16). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 188–92. 1922.) SPANGENBERG.

A. F. Gerassimow, *Über Kollargol* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1848; C. 1922. III. 1285). Die peptisierende Wrkg. des NaCl auf Kollargol beruht auf der Rk. $2Ag + 2NaCl + O + H_2O = 2AgCl + 2NaOH$, wobei das Silberchlorid die schützende Rolle übernimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 604–7. 1917. Univ. Kasan.) BIKERMAN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Edgar T. Wherry, *Amphisymmetrische Krystalle*. Für gewisse Krystalle führen die physikal. Unters. nicht immer hinsichtlich der Symmetrieklasse zu demselben Ergebnis wie die chem. Prüfungen. Während der Kristallograph in diesen Fällen im allgemeinen die niedrigste der sich ergebenden Symmetrien für die richtige hält, schlägt Vf. vor, solche Krystalle als *amphisymmetrisch* zu bezeichnen. Vf. hält diese Unterscheidung für notwendig, weil es z. B. dem Physiker bei röntgenograph. Unters. mehr auf die gewöhnlich festgestellte Symmetrie der Struktur ankommt, von der nach Ansicht des Vfs. die den Chemiker mehr interessierende, durch die Atomkräfte bedingte „latente Symmetrie“ verschieden sein kann. Vf. führt eine Liste von Krystallen an, bei denen wie z. B. bei den Alkalihalogeniden, Diamant, Cuprit usw. eine Struktursymmetrie von einer latenten Symmetrie zu unterscheiden nach seiner Ansicht wünschenswert wäre. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 237–44. 1922.) SPANGENBERG.

J. Volney Lewis und Lawson H. Bauer, *Cyprin und damit vergesellschaftete Mineralien von der Zinkmine zu Franklin, N. J.* 1. *Vesuvian* (Varietät Cyprin). Feinkörnige bis faserige u. dichte himmelblaue M., anscheinend homogen. U. Mk. zeigt sich aber, daß sie völlig mit gerundeten Körnern u. hexagonalen Krystallen von Willemit durchsetzt ist, worauf auch bereits die Analyse hinweist: 32,42 SiO₂, 14,07 Al₂O₃, 0,77 FeO, 1,50 MnO, 21,71 ZnO, 0,99 CuO, 25,22 CaO, 1,08 MgO, 2,38 H₂O. Nach Abzug der aus dem ZnO-Gehalt sich ergebenden 32,68%, Willemit

verbleibt ungefähr die Zus. des Vesuvians. 2. Hiermit ist vergesellschaftet *Rhodonit* (Varietät *Bustamit*), blaßrosa, feinfaserig. Analyse: 46,72 SiO_2 , 1,34 Al_2O_3 , 0,46 FeO , 26,51 MnO , 1,34 ZnO , 22,24 CaO , 1,27 MgO . 3. Ferner *Andradit* (Varietät *Polyadelphit*). Analyse des braunen, körnigen Granats: 34,28 SiO_2 , 3,12 Al_2O_3 , 25,53 Fe_2O_3 , 7,41 MnO , 29,20 CaO , 0,39 MgO . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 249—51. 1922.)

SPANGENBERG.

H. Laubmann, *Studien über Mineralpseudomorphosen*. 3. Mitt. (2. vgl. N. Jahrb. f. Mineral 1921. II. 35; C. 1922. I. 936.) Es wurden, meist mkr., eine Anzahl von Pseudomorphosen untersucht, die z. T. schon früher beschrieben worden waren, wobei sich mehrfach herausstellte, daß die früheren Best. nicht richtig waren. — *Prenit* nach *Brandisit* von der Pesmeda, früher als solche vom Speckstein nach Glimmer oder Talk nach *Brandisit* beschrieben. *Analcim* nach *Heulandit* vom Fassatal, südlicher Abhang der Palla- u. Guimella-Alpe am Monzoni, früher für Pseudomorph von Quarz nach *Heulandit* angesehen. *Stilpnomelan* nach *Heulandit* vom Bachbett hinter Pozza am Monzoni. *Orthoklas* nach *Analcim* und *Natrolith* von der Hübnersmühle im Steinachtal unfern Stadt-Steinach, Frankenwald. *Nadel-eisenerz* nach *Kalkspat* aus den verlassenen Eisenerzgruben von Pullenreuth bei Waldershof im Fichtelgebirge. *Spateisenstein* nach *Kalkstein* von Bodenmais. Bei der Unters. von zahlreichen früher als *Goethit* nach *Schwefelkies* bezeichneten Pseudomorphosen konnte Vf. feststellen, daß es sich um solche von gelartigem Brauneisen, das bald deutlich, bald weniger deutlich Übergänge zur kristalloiden Struktur, zum Limonit, aufweist, handelt. Aus den Flußspatgängen des Wölseberges in der Oberpfalz beschreibt Vf. folgende Pseudomorphosen: *Quarz* nach *Kalkspat* u. *Schwerspat*, *Flußspat* nach *Kalkspat*, *Quarz* nach *Flußspat*, *Eisenglanz* nach *Eisenspat*. (N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 1—17.)

HEIDE.

W. F. Foshag, *Plazolit, ein neues Mineral*. Im Kalkbruch der Riverside Portland Cement Co, dort wo ein V. von feinkörnigem Granodiorit den Kalkstein durchsetzt, findet sich neben einer Reihe anderer Kontaktminerale (vgl. nachf. Ref.) das neue Mineral in farblosen Rhombendodekaedern. Spröde, muschliger Bruch, keine Spaltbarkeit. D. 3,129. Härte $6\frac{1}{2}$. Farblos bis hellgelb; Lichtbrechung 1,710, glasglänzend, fast Diamantglanz. L. in HCl ; 3 Analysen sind angegeben; Zus. entspricht der Formel $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2, \text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Anscheinend steht danach das Mineral als Silicocarbonat am nächsten der Sodalithgruppe. (Amer. Min. 5. 183—85. 1920; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 19—20. Ref. W. EITEL.) SP.

A. S. Eakle, *Vonsenit, eine vorläufige Mitteilung über ein neues Mineral*. (Vgl. vorst. Ref.) Ebenfalls am Kontakt von Kalkstein u. Granit bei Riverside, Californien, in rundlichen Massen als kohlschwarzes, metall. glänzendes Mineral gefunden; mit schwarzbraunem Strich, flachmuschliger Bruch, ohne Spaltbarkeit, sehr spröde. D. 4,21; Härte 5. Unmagnetisch. Unvollkommene monokline oder rhomb., kurzprismat. Kristalle kommen vor. Zus. 39,75 FeO , 10,71 MgO , 14,12 B_2O_3 , 34,82 Fe_2O_3 entsprechend $3(\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. L. in HCl u. H_2SO_4 ; unterschieden von *Ludwigit* ($\text{Mg-Borat} + \text{Magnetit}$) bei gleichen Lötrohrk. nur durch das Aussehen u. den FeO -Gehalt. (Amer. Min. 5. 141—42. 1920; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 20. Ref. W. EITEL.)

SPANGENBERG.

C. N. Fenner, *Die Beziehungen zwischen Tridymit und Cristobalit*. Von LE CHATELIER stammt eine Bemerkung, daß *Tridymit* auch oberhalb der vom Vf. gefundenen Umwandlungstemp. in *Cristobalit* (1470°) beständig u. daß *Cristobalit* sogar bei allen Temp. gegenüber *Tridymit* instabile Phase sei. Vf. zeigt, daß auch bei Vermeidung eines Flußmittels die Umwandlung tatsächlich bei $1470 \pm 10^\circ$ vor sich geht u. daß ferner der F. des *Cristobalits* nicht, wie LE CHATELIER angibt, bei 1780° , sondern, wie Vf. angegeben hat, bei $1710 \pm 10^\circ$ liegt. (Journ.

Soc. Glass-Technol. 3. 117—25. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 13. Ref. W. EITEL.) SPANGENBERG.

E. Dittler, *Zur Natur und Genesis des Ilsemannit*. Es werden das physik. u. chem. Verh. des wasserlöslichen Anteils untersucht u. daraus Schlüsse auf die Genesis des Ilsemannits gezogen. (Zentrablatt f. Min. u. Geol. 1922. 689 bis 96.) HEIDE.

Olaf Andersen, *Ein Vorkommen von reinem Quarz in Krødsherred*. Relativ reiner Quarzfels (SiO_2 -Gehalt dreier Proben 97,21, 96,80 u. 98,09%) der nicht das Aussehen gewöhnlichen Quarzits hat, kommt im jüngeren Präcambrium des südlichen Norwegens vor. Grobkörnigkeit (bis 10 cm Korngröße), sowie die große Zahl von Flüssigkeitseinschlüssen mit Gaslibellen, sowie Schichtlosigkeit weisen auf pegmatitischen Ursprung hin. Als Verunreinigungen kommen kleine Mengen von Mikrolin u. Oligoklasalbit, Muskowit, Biotit u. Magnetit in Betracht. Zwei von sieben Proben enthielten unbedeutende Spuren von Au u. Ag. Die abbaubare Menge wird auf 400000—500000 t geschätzt. (Norges Geologiske Undersökelse 1922. Nr. 103. 1—19. Sep.) SPANGENBERG.

O. Mügge, *Pneumatolytische Entstehung von β -Quarz*. In einer früheren Arbeit (Zentrablatt f. Min. u. Geol. 1921. 609; C. 1922. I. 252) hatte Vf. einen Schlüssel aufgestellt, mit dessen Hilfe man die Entstehungstemp. $\geq 575^\circ$ von Quarzen ermitteln kann. In diesem Schlüssel war der Fall II β Verteilung u. Verlauf der Zwillingsgrenzen nicht konform mit der der Trapezflächen: $t > 575^\circ$ als noch nicht beobachtet hingestellt worden. Inzwischen hat Vf. an kleinen Rauchquarzen aus Drusenräumen sphärolit. Liparite vom Glade Creek, Wyoming, die von IDDIGS u. PENFIELD beschrieben worden sind, ein Beispiel für den Fall II β aufgefunden. Das V. läßt die Annahme einer Bildungstemp. $> 575^\circ$ zu. Zugleich liegt hier die erste Beobachtung vor von β -Quarz mit trapezoedr.-hemiedr. Entw. (Zentrablatt f. Min. u. Geol. 1922. 593—94.) HEIDE.

Olaf Høltedahl und Olaf Andersen, *Über norwegische Dolomite mit Bemerkungen über die praktische Anwendung von Dolomit*. Geolog. Beschreibung der großen Dolomitinsel Rene im Porsanger Fjord, Finmarken. Mitteilung von 7 Analysen von Dolomit von diesem Fundort. Aufzählung anderer VV. von Dolomit in Norwegen. Danach werden vorläufige Verss., Dolomit zu brennen, mitgeteilt. Beobachtungen über Abhängigkeit des Sinterungsgrades von Struktur u. Korngröße des Rohmaterials wurden angestellt. 2—5-std. Erhitzen im elektr. Ofen auf ca. 1400° erzeugte bei den reinen Dolomiten von Rene keine bemerkenswerte Sinterung. — Schließlich werden Möglichkeiten zur techn. Verwendung des Dolomits für norweg. Verhältnisse erörtert. (Norges Geologiske Undersökelse 1922. Nr. 102. 1—49. Sep.) SPANGENBERG.

Ch. Palache und E. V. Shannon, *Higginsit, ein neues Mineral der Olivinitgruppe*. Zusammen mit Manganerzen, gelegentlich Schwefspat, zu Higgins Mine, Bisbee (Arizona) gefunden. Lebhaft malachitgrüne Krystalle u. körnige Massen; Pulver gelbgrün. Rhombisch mit $a : b : c = 0,6242 : 1 : 0,7940$. Ohne Spaltbarkeit; D. 4,33; Härte $4\frac{1}{2}$; pleochroitisch grün-gelbgrün-blaugrün. Zus.: 28,82 CuO, 20,83 CaO, 1,97 V_2O_5 , 41,23 As_2O_5 , 0,08 H_2O unter 105° , 3,41 H_2O über 105° , 0,48 Fe_2O_3 , 2,84 MnO, 0,86 Unl.; Formel danach $2\text{CuO} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuCa}(\text{OH})(\text{AsO}_4)$. (Amer. Min. 5. 155—58. 1920; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 20—21. Ref. W. EITEL.) SPANGENBERG.

Manjirō Watanabé, *Über den Babingtonit von den kontaktmetamorphen Lagerstätten der Yakuki Mine, Provinz Iwaki, Japan*. In den Skarnmassen der Kupferkiesmine, die am Kontakt von Granodiorit mit Tonschiefern u. Kalksteinen gebildet sind, tritt der Babingtonit als jüngere B. verwachsen u. genet. verbunden mit Granat auf. Die meist prismat. entwickelten flächenreichen Krystalle wurden

goniometr. genauer bestimmt u. vier für das neue Mineral neue Formen angegeben. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 159–64. 1922.) SPANGENBERG.

O. Mügge, *Über isotrop gewordene Krystalle*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 721–39. 753–65. — C. 1923. III. 17.) HEIDE.

Maria Posnowa, *Quantitative mineralogische Zusammensetzung des Hornblendemiasites aus dem Ilmgebirge im Ural*. Vf. berechnet nach der ROSIWALESCHEN Methode die quantitative mineralog. Zus. eines Bänderhornblendemiasites aus einem Aufschluß südlich der Mündung des Flusses Tscherefshanka. Dem Vol. nach setzt sich dieser zusammen: Leukokrater Teil = 78,74%, melanokrater Teil = 21,26%. Gesamtmineralbestand: Feldspäte (Mikroperthit u. Albit) u. Nephelin = 89,71%, Hornblende = 8,26%, Sphen = 1,05%, Apatit = 0,20%, Ilmenit = 0,78%. Leukokrate Schlieren: Feldspäte u. Nephelin = 98,13%, Hornblende = 1,27%, Sphen = 0,37%, Apatit = 0,23%, Ilmenit = 0,00%. Melanokrate Schlieren: Feldspäte u. Nephelin = 58,51%, Hornblende = 34,15%, Sphen = 3,57%, Apatit = 0,10%, Ilmenit = 3,67%. Dem Gewichte nach besteht das Gesamtgestein aus: Feldspäte u. Nephelin = 86,66%, Hornblende = 10,29%, Sphen = 1,39%, Apatit = 0,23%, Ilmenit = 1,43%; der leukokrate u. der (melanokrate) Anteil: Feldspäte u. Nephelin = 97,59 (51,11%), Hornblende = 1,63% (38,45%), Sphen = 0,50% (4,26%), Apatit = 0,28% (0,11%), Ilmenit = 0,00% (6,07%). D. des Hornblendemiasites 2,650. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 657–63.) HEI.

J. Kratzert, *Einige neue Mineralvorkommen im Granit von Guadaluazar, Mexiko*. Näher beschrieben werden *Danburit* u. *Pyroxen*. Der Danburit findet sich in schneeweißen, stellenweise durch Eisenhydroxyd rostbraun gefärbten, kurzstengeligen Krystallaggregaten. $\alpha = 1,6308$; $\beta = 1,6334$; $\gamma = 1,6362$ für Na-Licht. $2V$ (berechnet) = $88^{\circ}2'$. $D. 2,974 \pm 0,003$. Zus. 49,35% SiO_2 , 0,30% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 22,95% CaO , Spuren MgO , 28,04% B_2O_3 . — Der Pyroxen ist von hellgrüner bis schwärzlichgrüner Farbe. $\alpha = 1,670 \pm 0,002$, $\gamma = 1,697 \pm 0,002$ (Einbettungsmethode). D. schwankt erheblich, zwischen 3,236 u. 3,309, trotzdem das Material frei von mechan. Beimengungen ist. Dementsprechend Unterschiede in den Analysen. I. 49,99% SiO_2 , 6,55% Al_2O_3 , 3,25% Fe_2O_3 , 13,96% MgO , 24,10% CaO , 2,49% Na_2O . II. 51,10% SiO_2 , 8,35% Al_2O_3 , 2,40% Fe_2O_3 , 3,43% FeO , 9,12% MgO , 22,89% CaO , 2,48% Na_2O , 0,11% K_2O . Aus II. berechnet Vf. die Mol.-Zus.: Ägirinmol. $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 = 7,0\%$, Jadeitmol. $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 = 10,5\%$, Augitmol. $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 = 11,3\%$, Diopsidmol. $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 + CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2 = 49,1\%$, Wollastonitmol. $CaO \cdot SiO_2 = 22,1\%$. Danach wäre das Mineral noch in die Diopsid-Augitreihe zu stellen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 561–64.) HEIDE.

Paul Floquet, *Die Bildung der Kalisalzlagertstätten im Elsaß*. Darst. der Entstehungsweise der elsäß. Kalisalzlager auf Grund des geolog. u. lagerstättenkundlichen Beobachtungsmaterials. Die Bildungsbedingungen werden ähnlich denjenigen angenommen, die zurzeit im Roten Meer herrschen. Eine Entstehungsweise nach Art der Ablagerungen im Kara Boghaz kommt nach dem Vf. nicht in Betracht. Ein Schlußabschnitt behandelt die Abbauverhältnisse. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 88. 169–85. 1922.) HEIDE.

E. Thomson, *Pegmatitischer Ursprung von Molybdänglanzerzen*. In 3 Typen von Lagerstätten kommt Molybdänglanz in Pontiac county, Quebec, vor. 1. In basischeren Teilen der laurent. Granite, vergesellschaftet mit Flußspat, Magnetkies, Eisenkies, etwas Turmalin u. Pyroxen. Annahme pneumatolyt. Lsgg., die das Erz emporführten, wird hierdurch gestützt. 2. Im Kontaktpyroxenit, in der Umwandlungzone der Grenvillekalke u. -dolomite durch die laurent. Eruptiva, wieder zusammen mit Magnetkies u. Eisenkies. 3. Das Erz kommt auf Pegmatitgängen selbst vor. Daß im zweiten Falle Pegmatitgänge fehlen, wird vom Vf. durch Rk.

der Kalksteine mit dem Magma erklärt; im ersten Falle kommen Pegmatitgänge vor. (Econ. Geol. 13. 302—13. 1918; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 32—33. Ref. W. FLÖRKE.) SPANGENBERG.

H. Pohl, *Ein Beitrag zur Bildungsgeschichte der Waldalgesheimer Eisenmanganzorkommen*. Mit Ausnahme derjenigen im Grubenfeld Concordia sind die Eisenmanganzorkommen a mitteldevon. Dolomite oder dolomit. Kalke gebunden. Einer von der Grube Amalienhöhe hatte folgende Zus.: 30,46% CaO, 20,37% MgO, 0,87% FeO, 0,17% Fe₂O₃, 1,02% MnO, 0,06% Al₂O₃, 0,005% P₂O₅, 0,008% ZnO, 0,13% SiO₂, 47,01% CO₂. Ein Dolomit von Weiler-West ergab: 56,52% CaCO₃, 42,46% MgCO₃, 1,21% SiO₂.

Das Erz von Elisenhöhe enthält 14—17% Mn, 29—34% Eisen; das Erzhaufwerk von Weiler-West, einer Betriebsabteilung von Elisenhöhe, hat 18—20% Mn, 24—27% Fe, 10—14% SiO₂. Das Erz von Waldalgesheim enthält: 25,53% Fe, 30,75% Mn, 1,57% Rückstand, das von Amalienhöhe: 18—20% Mn, 24—27% Fe, 10—14% SiO₂. — Das Erzvorkommen der Grube Concordia liegt an der Basis eines Tertiärvorkommens auf Taunusquarzit u. Schiefer. Das Stückerz hatte 60—65% MnO₂, der Mn-Mulm 15,83—25,98% Mn, 3,73—9,07 Fe, 47,34—55,36% Rückstand. Am Südrand wird die Erzlinse von einem Phosphatlager unterlagert. Die Proben enthielten: 0,62—7,30% Fe, 1,52—10,13% Mn, 5,21—10,46% P, eine Durchschnittsprobe der Förderung Juli 1917: 1,53% Fe, 3,50% Mn, 4,67% P. — Bzgl. der Entstehung nimmt Vf. metasomat. Verdrängung des Dolomites bezw. Kalkes durch aufsteigende Erzlösungen in der Obermiocänezeit an. (Ztschr. f. prakt. Geologie 30. 133—43. 1922.) HEIDE.

H. Schwarz und G. Laupper, *Von der Heukohle zur Naturkohle*. Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Entstehung der Kohlen. Es werden behandelt: I. Die Kohlenbildung als Gärungsprozeß. II. Die Kohlenbildung als Humifikationsprozeß. III. Die Kohlenbildung als Inkohlungsprozeß. IV. Die Kohlenbildung als Destillationsprozeß. V. Die Selbstentzündung im Kohlenbildungsprozeß. VI. Literaturverzeichnis. (Vrtljschr. d. naturf. Ges. in Zürich 67. 268—371. 1922.) HEIDE.

Karl C. Berz, *Über Magneteisen in marinen Ablagerungen*. Vf. untersuchte eine größere Anzahl von marinen Tonen, Sanden u. Kalken sowie glaukonit- u. chamositführende Sedimente mkr. auf ihren Gehalt an Magneteisen, das als schwarze Stäubchen u. unregelmäßig begrenzte Klümpchen vorkommt. Auch die dunkle Färbung des Blauschlicks u. mancher terrigener Kalkgesteine dürfte nach dem Vf. nicht nur auf die Anwesenheit von organ. Substanz u. auf fein verteiltes Schwefeleisen, sondern hauptsächlich auf das Vorhandensein von Magneteisen zurückzuführen sein.

Die von DOSS (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 1912: C. 1913. I. 737), der diese schwarze Substanz irrümllicherweise für ein Eisenbisulfid hielt, hierfür eingeführte Bezeichnung *Melnikowit* ist zu streichen. — Das Magneteisen bildet sich noch heute im Meer als Kolloid. Der Bildungsvorgang ist entweder so zu erklären, daß das Ferrioxyd bezw. Hydroxyd des Schlicks bei der Zers. der organ. Substanzen direkt zu Magneteisen reduziert wird, oder aber, daß sich erst Ferrioxyd bildet u. das Magneteisen dann als Fällung aus Lsgg. bezw. aus gemengten Gelen von Ferri- u. Ferrioxyd gebildet wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich auch im Süßwasser Magneteisen bildet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 569—77.) HEI.

C. Anderson und J. C. H. Mingaye, *Beschreibung und Analyse des Bindameteoriten*. Der bei Binda (Neu-Südwesten) gefallene Stein ist ein *Eukrit* mit ausgeprägter Oberflächenskulptur. D. 3,25. U. Mkr. nachweisbar: Anorthit, Hypersthen, Chromit, Nischeisen; holokristallin, ohne Chondren. Analyse: 50,50 SiO₂, 8,84 Al₂O₃, 15,29 FeO, 0,45 Fe, 0,96 FeS, 0,51 MnO, 0,75 Cr₂O₃, 6,15 CaO, 16,15 MgO,

0,28 Na₂O, 0,13 K₂O, 0,01 V₂O₅, 0,03 P₂O₅, 0,07 C, 0,10 H₂O (110°); es fehlen: NiO, CoO, BaO, SrO, CO₂, Cl, SO₃, F; CuO in Spuren. Der Mineralbestand wird hieraus berechnet u. angegeben. (Records Austr. Mus. 10, Nr. 5. Sydney 1913; N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 34. Ref. R. BRAUNS.) SPANGENBERG.

Fritz Heide, *Der Meteorit von Grimma i. S.* Der silicat. Anteil des Meteorits von „Grimma“ ist nicht, wie vermutet, Olivin, sondern Bronzit. Der Meteorit gehört zu der Gruppe der Siderophyre. Die weitgehende Übereinstimmung in struktureller u. mineralog. Hinsicht, sowie bzgl. der chem. u. physikal. Eigenschaften der Komponenten lassen es wohl zweifellos erscheinen, daß der Meteorit mit denen von Breitenbach u. Bittersgrün ein u. demselben Fall angehört. — Das Nickeleisen gehört seiner Struktur u. seinem chem. Bestand nach in die Abteilung C. II. 1. α . β des Berwerthschen natürlichen Systems der Eisenmeteoriten: mittlere plattreichere Oktaedrite (Om); Ni 7,5—9%; Lamellenbreite 0,5—1 mm. D.^{14,2} 7,688. Analyse: 90,19% Fe, 8,21% Ni, 0,69% Co, 0,00% Cu, 0,18% P, 0,00% S, 0,30% Rückstand. Fe: (Ni + Co) = 10,632:1. Bronzit: D.^{13,5} 3,338 (dunkelgrünes Korn), 3,314 (hellgrünes Korn). Teilbarkeit nach {010}. Härte = 6. Pleochroismus nicht bemerkbar. $\alpha = 1,673$, $\beta = 1,681$, $\gamma = 1,688$ (Na-Licht, Einbettungsmethode). $2V = 85^\circ 44'$ (berechnet). Opt. negativ. Analyse: 56,26% SiO₂, 1,01% Al₂O₃, 12,85% FeO, 0,59% MnO, 27,46% MgO, 1,01% CaO, Na₂O konnte nicht bestimmt werden. SiO₂: (Mg, Ca)O : (Fe, Mn)O = 0,9330:0,6991:0,1872. SiO₂: (Mg, Ca)O + (Fe, Mn)O = 1:0,9498. (Mg, Ca)O : (Fe, Mn)O = 3,7:1. Tridymit: D. 2,267. Härte = 6 $\frac{1}{2}$. Teilbarkeiten nach {001}, {100} u. {130}. Bruch muscheliger. $\alpha = 1,471$, $\beta = 1,472$, $\gamma = 1,474$ (Na-Licht, Einbettungsmethode). $2V_{Na} = 76\frac{1}{4}^\circ$; $\epsilon > v$. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 69—78.) HEIDE.

V. M. Goldschmidt, *Über die Massenverteilung im Erdinnern, verglichen mit der Struktur gewisser Meteoriten.* Gestützt auf neuere Ergebnisse der Petrographie kommt Vf. zu abweichenden Annahmen über die Beschaffenheit der einzelnen Schalen des Erdkörpers, als man bisher gemeinhin annahm. — Die äußerste feste Schale besteht aus einer Silicathülle von Durchschnittszus. u. D., die denen des Opdalits entspricht. Dicke etwa 120 km. Unter dieser Schale nimmt Vf. an Stelle der gewöhnlich angenommenen schmelzfl. Schale bas. Silicate eine feste „Eklogitschale“ an, die sich in einem Zustande besonderer Kompression befindet, wobei die jeweilig dichtesten Minerale u. Mineralkombinationen vorliegen. Bei lokaler Druckentlastung wird der Eklogit in leichtere Silicate oder Silicateschmelzflüssigkeit verwandelt. Die meisten uns zugänglichen V. von Eklogit stammen jedoch nicht aus dieser Schale, sondern sind BB. in der äußeren Silicathülle, entstanden durch lokale Drucksteigerung. Die Eklogitschale dürfte bis zu einer Tiefe von etwa 1200 km hinabreichen. D. von 3,6—4 steigend. Unter dieser Schale folgt die „Sulfid-Oxydschale“ u. nicht, wie bisher angenommen, eine solche aus den schwersten Silicaten u. Nickeleisen, da es dem Vf. bei dem großen Dichteunterschied zwischen den schwersten gesteinsbildenden Silicaten einerseits (D. 3,6—4) u. Nickeleisen andererseits (D. 7,6—8) nicht wahrscheinlich ist, daß in dem starken Schwerefeld der Erde eine solche Mischung bestandfähig wäre. Die Sulfid-Oxydschale dürfte vorwiegend aus Schwefeleisen u. Magnetit bestehen. D. etwa 5—6; sie reicht bis etwa 2900 km. Dann folgt der eigentliche Erdkern, der höchstwahrscheinlich aus Nickeleisen mit einer D. = etwa 8 besteht.

Bei kleineren körn. MM. mag in vielen Fällen das Schwerefeld ungenügend sein, um eine solche relativ scharfe räumliche Sonderung in Schalen zu bewirken. Dafür scheinen gewisse Meteoriten Beispiele zu sein. In den meisten Pallasiten z. B. bilden die Silicate rundliche Einschlüsse im Nickeleisen, die offenbar in der Weise entstanden sind, daß fl. Silicatropfen oder feste Silicat Körner in einem Metallschmelzfluß suspendiert waren. Eine solche Suspension wäre in starken

Schwerfeldern äußerst unbeständig; das System würde sich in Metallschmelze u. Silicatschmelze trennen. Die Pallasite haben also offenbar einem relativ kleinen Himmelskörper angehört. Im selben Sinne kann das Auftreten von Troilitknollen im meteor. Nickeleisen gedeutet werden. — In Meteoriten sind niemals Mineralkombinationen gefunden worden, die der Eklogitzone der Erde entsprechen würden. Dies hat offenbar seinen Grund darin, daß in kleinen Himmelskörpern nicht der notwendige Belastungsdruck für die Bildung von Eklogiten aufgebracht werden kann. (Naturwissenschaften 10. 918—20. 1922.)

HEIDE.

D. Organische Chemie.

A. Haller, *Synthesen mittels Natriumamid*. (Vgl. Ann. de Chimie [9] 17. 5; C. 1922. III. 454.) Zusammenfassender Vortrag vor der französ. chem. Gesellschaft. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1073—1144. 1922.)

OHLE.

J. v. Braun, *Bemerkung zu einem Vortrag von A. Haller in der Französischen Chemischen Gesellschaft*. Vf. legt Verwahrung ein gegen die irreführenden Angaben HALLERS (vorst. Ref.), die sich auf Arbeiten deutscher Forscher über die Anwendung des Natriumamids zu Ketonalkylierungen (CLAISEN u. FEYERABEND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 693; C. 1905. I. 802) u. zur Aminolyse von Ketonen (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2577; C. 1906. II. 878) beziehen, da diese Angaben die Verdienste der deutschen Forscher verdunkeln. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 418.)

NITSCHKE.

Hans Heinrich Schlubach und **Gustav von Zwehl**, *Über das Tetraäthylammonium, III. Die Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen. (4. Mitteilung über Ammonium-Radikale)*. (3. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2825; C. 1922. I. 316.) Zur weiteren, zunächst qualitativen Charakterisierung des Tetraäthylammoniums haben Vff. sich wiederum der Lsgg. in fl. NH_3 bedient, die durch Elektrolyse des Tetraäthylammoniumjodids bereitet waren, wobei jede Spur von Salzen der Alkalimetalle ausgeschlossen wurde. In das Elektrolyisiergefäß wurden ca. 0,5 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ und einige Krystalle des zu untersuchenden Reagens gegeben, dann ca. 20 ccm NH_3 darüber kondensiert, auf -75° abgekühlt und mit 0,05—0,1 Amp. elektrolysiert. Wenn wie meistens das Reagens in NH_3 l. war, entstand direkt an der Kathode die charakterist. Färbung, mit Ausnahme der gelben Dimethylpyronlsg. wurden sie entfärbt, sobald das NH_3 bis zum Kp. erwärmt war. — In einer Tabelle im Original sind die Ergebnisse zusammengestellt u. zum Vergleich die Färbungen der analogen Verbb. mit den Alkalimetallen daneben gesetzt. Die weitgehende Übereinstimmung muß auf die gleiche Ursache, die Fähigkeit, leicht ein Elektron abzugeben, zurückgeführt werden. — Bei der Elektrolyse des Tetraäthylammoniumjodids in Pyridin wurden an der Kathode die gleichen schwarzgrünen Schlieren, wie sie bei der analogen Behandlung von KJ auftreten, beobachtet. — Zusammen mit der von MC COY u. WEST (Journ. Physical Chem. 16. 261; C. 1912. II. 21) beim Tetramethylammonium festgestellten Eigenschaft, mit Hg ein verhältnismäßig stabiles Amalgam zu geben, vervollständigt sich das Bild eines wahren Pseudometalls, das im $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ vorliegt; es bietet zugleich das beste Beispiel für die Anschauung von KRAUS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1216; C. 1923. I. 1004), daß die metall. Eigenschaften nicht Atomeigenschaften sind, sondern bedingt durch die Fähigkeit, leicht ein Elektron abzugeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1889—92. München, Labor. d. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

Hans Heinrich Schlubach und **Hermann Miedel**, *Über Onium-Radikale. (5. Mitteilung über Ammonium-Radikale)*. (4. vgl. vorst. Ref.) Es wurde eine große Anzahl verschieden substituierter NH_4 -Salze, die aus frisch dest. tertiären Aminen u. den entsprechenden Alkylhalogeniden hergestellt waren, auf ihre Fähigkeit, bei der Elektrolyse des Jodids im Kathodenraum eine tiefblaue Lsg. zu geben,

untersucht; die Blaufärbung tritt lediglich bei Ggw. von Resten der Fettreihe auf (vgl. Tabelle im Original); das Ausbleiben der Rk. beim Cetyltriäthylammonium ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Jodid swl. in NH_3 ist und die Lsg. den Strom sehr wenig leitet. — Weiter wurde das Verh. gegen 2,6-Dimethylpyron untersucht. — Es wurde der Übergang vom verhältnismäßig stabilen Tetraäthylammonium zum instabilen Ammonium verfolgt, indem stufenweise die C_2H_5 -Gruppen durch H-Atome ersetzt wurden. Bereits beim Übergang vom Tetraäthyl- zum Triäthylammonium besteht ein scharfer Sprung, indem bei der Elektrolyse von letzterem keine Blaufärbung u. nur sehr unbeständige Gelbfärbung mit Dimethylpyron auftritt. In dieser Abstufung der Beständigkeiten tritt eine Parallele zu der analogen Abstufung in der elektrolyt. Dissoziation der entsprechenden Salze in W. entgegen. — Nachstehend sind die Werte für die Dissoziationkonstante K , daneben die Stabilität der Radikale wiedergegeben: *Tetraäthylammoniumhydrat*, 0,9600, beständig; *Triäthylammoniumhydrat* 0,064, wenig beständig; *Diäthylammoniumhydrat*, 0,126, sehr unbeständig; *Monomethylammoniumhydrat*, 0,0500, sehr unbeständig; *Ammoniumhydrat*, 0,0023, sehr unbeständig. — Die Tatsache, daß *Oniumsals*e, wie Vf. organ. Salze auch mit anderen Zentralatomen wie dem N wegen ihrer Ähnlichkeit im Bau u. Verh. bezeichnet, und Triphenylmethylchlorid dissoziiert sind u. Radikale, *Onium-Radikale*, zu bilden vermögen, im Gegensatz zum $\text{CH}_3\text{-Cl}$, führen zu der Annahme, daß zwischen der Fähigkeit eines Restes, Ionen zu bilden, u. seiner Existenzmöglichkeit als Radikal eine direkte Beziehung besteht.

Die Onium-Radikale unterscheiden sich in formaler Hinsicht von den bisher bekannten Radikalen, in denen die normale Valenzzahl, welche durch die Anzahl der H-Atome gegeben ist, die mit dem betreffenden Zentralatom die stabilste Verb. zu bilden vermögen, um eins unterschritten wurde, dadurch, daß in ihnen diese Zahl um eins überschritten ist, sie sind überwertig, im Gegensatz zu den unterwertigen, der yl-Reihe. — Eine Tabelle im Original gibt eine Übersicht über beide Reihen. Die *Carboniumsals*e gehören in formaler Hinsicht zur ersten Reihe, sind also besser als *Carbysals*e zu bezeichnen; wahre Carboniumsals vom Typus $\text{CR}_3\text{-X}$ sind nicht mit Sicherheit bekannt. — Während die Oniumradikale sich wie stark positive Metalle verhalten, tritt der Metallcharakter bei den Radikalen der yl-Reihe fast ganz zurück; einige verhalten sich eher wie Metalloide etwa vom Typ des As oder Se; der C nimmt eine Mittelstellung an, das Triphenylmethyl verrät deutlich metall. Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1892–96. München, Lab. d. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

Ralph W. G. Wyckoff, *Über Symmetrie und Krystallstruktur von saurem Natriumacetat, $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$* . Geschmolzenes Na-Acetat, Eg. u. Essigsäureanhydrid ergaben nach langem Digerieren das Salz in Würfeln, die u. Mkr. sich als isotrop erwiesen. Die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Symmetrieklasse ließ sich nicht erkennen. D. 1,402. Eine vergleichende röntgenspektrograph. Messung an {100} von Calcit u. an {100} des untersuchten Salzes führte zur Feststellung, daß entweder 3 oder 24 Moleküle im Elementarparallelepiped vorhanden sein müssen. Die Daten der Lauephotogramme senkrecht zu einer Würfelfläche schließen die erstere Möglichkeit aus, so daß im Elementarparallelepiped die unerwartet hohe Anzahl von 24 Molekülen anzunehmen ist. Dies wurde durch direkte Beobachtung einer Reflexion erster Ordnung von dieser größeren Einheit nochmals bestätigt. Infolge Fehlens der Symmetrieebenen in den Lauediagrammen kommen bei tetraedrisch-pentagondodekaedrischer oder dyakisdodekaedrischer Symmetrie nur die Raumgruppen T^3 , T^6 , T_h^5 u. T_h^7 in Betracht, weil aus den Photogrammen ein raumzentriertes Würfelgitter sich ergibt. Die Art der reflektierenden Ebenen verweist auf T_h^7 als zugrunde liegender Raumgruppe. Nach dieser Annahme können die allgemeinen Punktlagen für die Atome der 24 Moleküle $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ angegeben

werden. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn schon eine so relativ einfach zusammengesetzte organ. Verb. eine so sehr komplizierte Struktur aufweist, bei Unters. weiterer organ. Substanzen besondere Sorgfalt zu verwenden sein wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 193—98. 1922.) SPANGENBERG.

Harold Hunter, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. Teil XX. *Die rationelle Untersuchung der optischen Eigenschaften einschließlich der Refraktion*. (XIX. vgl. PICKARD u. HUNTER, Journ. chem. Soc. London 123. 434; C. 1923. III. 999.) Vf. betont die Wichtigkeit der Berücksichtigung der *Dispersion* bei Unters. von opt. Eigenschaften. Die für organ. Verb. am besten verwendbaren Dispersionsgleichungen sind für Refraktionsdispersion die von SELLMIEIER, für natürliche Rotationsdispersion die von DRUDE (zu beiden vgl. Teil XIX), u. für magnet. Rotationsdispersion die von DRUDE

$$\delta = \frac{A}{\lambda^2} = \sum \frac{B_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$
 Alle drei enthalten einen gemeinsamen Dispersionsparameter λ_0^2 , der das Quadrat der Wellenlänge einer Absorptionsbande im Spektrum der betreffenden Substanz darstellt. Es wird also zu einem gewissen Grad möglich, obige drei opt. Eigenschaften mit den Absorptionsspektren zu verknüpfen.

Das *Brechungsvermögen* kann nur dann als additiv angesehen werden, wenn die dominierenden Absorptionsbanden der untersuchten Verb. weit genug im Ultraviolett liegen oder wenn alle betrachteten Substanzen ungefähr dieselbe maßgebende Absorptionsbande aufweisen. Im allgemeinen muß jetzt die jahrzehntelang herrschende Meinung von der Additivität des Brechungsvermögens aufgegeben werden, da dieses viel mehr von konstitutiven Einflüssen abhängig ist, als man bisher annahm. Die bisher verwandten Berechnungsmethoden sind verhältnismäßig roh u. die beobachteten Abweichungen zwischen errechnetem u. beobachtetem Wert übersteigen bei weitem die Versuchsfehler, auch bei den nach der Formel von EISENLOHR u. WÖHLISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1746; C. 1920. III. 875) verwendeten „molekularen Brechungskoeffizienten“. Letztere Autoren gaben auch nur Werte des atomaren Brechungsvermögens für C, H u. O; irgendwelche entsprechende Angaben können für Elemente mit wechselnder Valenz wie N, S oder P deshalb nicht gemacht werden, weil durch sie Tendenz zur Farbbildung ins Mol. kommt, welche letztere auch verursacht, daß spezielle Werte für die Wrkg. von doppelten u. dreifachen Bindungen, von Ringschluß, Ketongruppen usw. angenommen werden mußten. Für den Vergleich von organ. Verb. miteinander sind demnach die Formeln von GLADSTONE u. DALE wie auch die von LORENZ u. LORENTZ zu verwerfen, u. an Hand der oben erwähnten SELLMIEIERSchen Formel wird sich wohl der stark ausgeprägte konstitutive Charakter des Brechungsvermögens herausstellen.

Natürliches Rotationsvermögen. Zu den in Teil XIX gegebenen Werten von *d*- γ -Nonylnitrit fügt Vf. die entsprechenden Angaben für *d*-sek.-Octylalkohol u. für Quarz, die gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment zeigen. — Magnetisches Rotationsvermögen. Hierfür empfiehlt Vf. die eingangs gegebene Formel von DRUDE u. geht darauf ein, daß WIEDEMANN'S Gesetz für organ. Verb. nicht gilt. An den Werten der natürlichen u. magnet. Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters erläutert er seine Ausführungen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1671—82. Battersea Polytechnic.) BEHRE.

L. J. Simon und Léon Plaux, *Übergang vom Alanin zur Brenztraubensäure durch direkte Einwirkung von Sauerstoff*. Schüttelt man 1 Mol. dl-Alanin in Ggw. von 1 Mol. NaOH u. 0,25 At. Cu mit O₂, so entstehen nach 20 Stdn. 8% Brenztraubensäure. Bei größeren Mengen Cu verschwindet die Brenztraubensäure, obwohl sie unter diesen Bedingungen, wie Parallelyerss. zeigen, beständig ist, u. man erhält Acetaldehyd u. NH₃. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1227—29.) RICHTER.

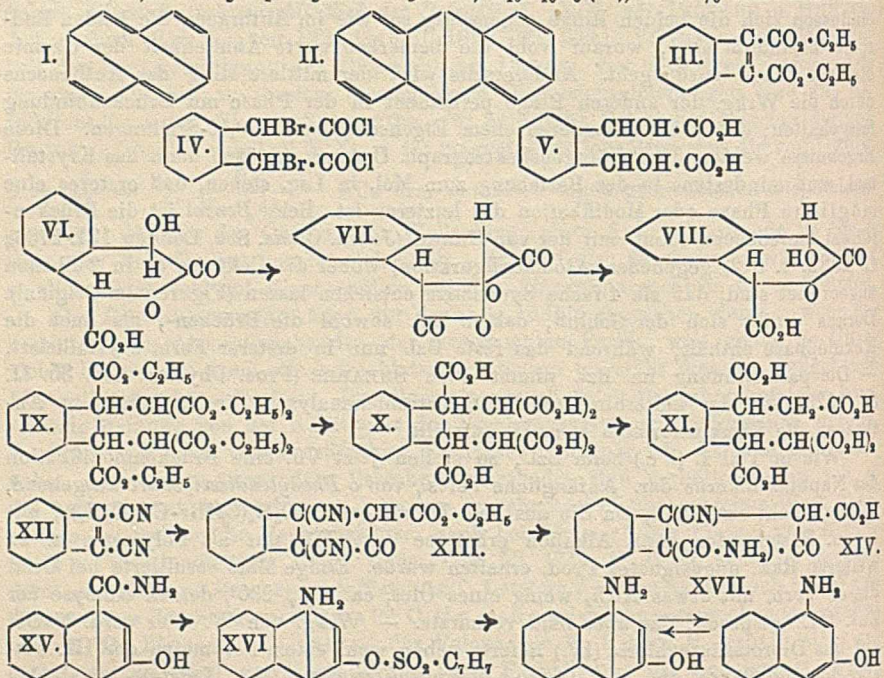
William Arthur Percival Challenor und Christopher Kelk Ingold, *Die Struktur des Benzolkerns*. Teil III. *Synthese eines Naphthalinderivats, das eine Brückenphase des Kerns in sich schließt. Die Konstitution von Naphthalin und Anthracen*. (II. vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 121. 1143; C. 1922. III. 1257.) Vf. dehnen die in Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1133; C. 1922. III. 603) über die Konst. des Bzl. angestellten Betrachtungen auf *Naphthalin u. Anthracen* aus. Im Naphthalin (vgl. BAMBERGER, LIEBIGS Ann. 257. 1 [1890]) beeinflussen sich die beiden Ringe gegenseitig so, wie im Anthracen die beiden Endringe beeinflußt sind, worauf wohl die bemerkenswerte Ähnlichkeit der Chemie dieser 4 Ringe zurückgeht. Andererseits wird der mittlere Ring des Anthracens durch die Wrkg. der anderen Ringe permanent in der Phase mit Brückenbindung festgehalten; daher die besonderen chem. Eigenschaften der 9,10-Stellungen. Diese Ergebnisse werden durch röntgenspektrograph. Unters. gestützt, denn das Kristallmol. muß mindestens in der Beziehung zum Mol. in Lsg. stehen, daß ersteres eine mögliche Phase oder Modifikation des letzteren ist. Beim *Benzol* ist die Brückenformel stereochem. ident. mit der von BRAGG (Journ. Chem. Soc. London 121. 2766; C. 1923. I. 812) gegebenen Atomkonfiguration, wobei die C-Atome so in 2 Ebenen angeordnet sind, daß sie 4-fache Symmetrie entstehen lassen (Figuren im Original). Daraus ergibt sich der Schluß, daß fl. Bzl. sowohl die Brücken-, als auch die Kekuléphase enthält, während das feste Bzl. nur in ersterer Form kristallisiert. — Die para-Bindung im Bzl. nimmt auch SHEARER (Proc. Physical Soc. 35. II. 81 [1923]) an, der weiterhin nach Röntgenstrahlenanalysen für Naphthalin u. Anthracen die Strukturformeln I. u. II. aufstellt.

Wie in Teil I. (l. c.) beim Bzl., so stellen jetzt Vf. eine Brückenmodifikation des Naphthalinkerns dar. Anfängliche Verss., von *o-Phenylendiessigsäure* ausgehend, führten nicht zum Ziel, da die aus dem Dibromester, $C_6H_4(CHBr \cdot CO_2C_2H_5)_2$, mit organ. Basen oder konz. Alkalien erhaltene Verb. III. nur als Polymeres u. zu weiteren Rkk. ungeeignetes Prod. erhalten wurde. Einige Male resultierte bei Dest. dieser Verb. mit etwas $AlCl_3$ wenig eines Öles, ca. Kp_{20} 230°, dessen Analyse der Zus. III. entsprach, das aber bald verharzte. — Wrkg. von W. oder verd. NaOH auf das Dibromsäurechlorid (IV.) lieferte neben wohl einem Polymeren der III. entsprechenden Säure die α, α' -Dioxy-*o*-phenylendiessigsäure (V.). Letztere ergab bei 110° ein Lacton (VI.), welches mit CH_3COCl in ein Dilacton (VII.) überging, das seinerseits ein Lacton (VIII.) lieferte, das leicht wieder zu VI. isomerisierbar war. — Zur Überwindung der Instabilität von III. wurde die B. des Dibromesters, $C_6H_4(CHBr \cdot CO_2C_2H_5)_2$, in Ggw. von Na-Malonester vorgenommen, aber es bildete sich nicht die erwünschte Verb., sondern *Äthantetracarbonsäuretetraäthylester* neben einer undestillierbaren Substanz u. dem Ester IX., der mit alkoh. KOH die Säuren $C_{16}H_{14}O_{12}$ (X.), aus Aceton + Chlf., F. 187° (Zers.) lieferte; bei Einw. von Na-Malonester auf „Monobrom-*o*-phenylendiessigester“ entstand die Säure $C_{16}H_{14}O_{10}$ (XI.), unl. in Bzl., aus Aceton + Chlf., F. 187° (Zers.).

Die Synthese glückte mit α, α' -Dibrom-*o*-phenylendiäcetonitril, das leicht HBr abgab unter B. eines Polymeren des ungesätt. Nitrils (XII.), aber bei der in Ggw. von Na-Malonester sorgfältig geleiteten Rk. überging in ein Deriv. mit Brückenbindung (XIII.). Während der Isolierung wurde XIII. teilweise zu XIV. hydrolysiert. XIII. war stark enolisch u. zeigte die charakterist. Eigenschaften eines Naphthols, lieferte mit Säuren das Amid XV., das bei weiterer Hydrolyse β -Naphthol ergab. Die Identität des Amids wurde bestätigt durch Überführung in das *p*-Toluolsulfonylderiv., das mit Br_2 u. Alkali zu einer Mischung der Sulfonyloxybase (XVI.) u. der Oxybase (XVII.) führte. Letztere beiden Verbb. wurden dann, ausgehend vom Nitro-4-naphthol-2 synthetisiert.

Versuche. *o*-Phenylendiäcetonitril wurde mit konz. H_2SO_4 in das Diamid

übergeführt, woraus mit sd. NaOH die *o*-Phenylendiessigsäure, aus Ä., F. 149–150°. — Daraus nach Mischen mit PCl_5 , Versetzen mit Br_2 u. Gießen in A. der α, α' -Dibrom-*o*-phenylendiessigester, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$, Zers. bei Dest. bei 10 mm wie auch bei Atmosphärendruck. Verss. zur Monobromierung der *o*-Phenylendiessigsäure nach SCHAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 223 [1893]) mißglückten größtenteils. — *o*-Phenylendiessigsäure, mit PCl_5 u. Br_2 wie oben in IV. übergeführt, lieferte nach Gießen in W. die α, α' -Dioxy-*o*-phenylendiessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (V.), in 80% Ausbeute. Aus



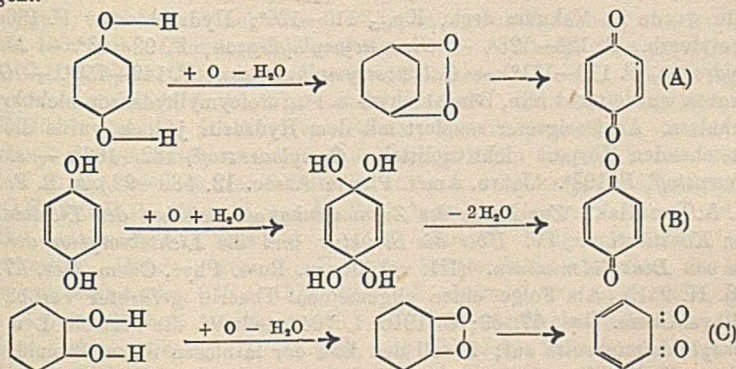
W. F. 205°. Gibt bei 110° das Lacton $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ (VI), aus W., F. 211–212°, fast unl. in Ä. wie auch die Säure. — Ag-Salz von (V.), $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2$. — Dianilid, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, aus A. Rhomboeder, F. 208–209°. — Lacton VII., $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$, Platten aus W., F. 179–180°. Geht mit NaOH wieder in VI. über. — III. in NaOH gegossen lieferte (V.) in 11% Ausbeute neben einer polymeren amorphen Säure etwa der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, was einem Polymeren der Säure des Esters III. entspricht.

Dibrom-*o*-phenylendiacetonitril, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2$, aus dem Dinitril mit Br_2 in CHCl_3 , gelblichrotes undestillierbares Öl, gibt beim Erhitzen HBr ab unter B. des Polymeren des ungesätt. Nitrils, $(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2)_2$ (XII). — 4-Cyan-1-carboxylamino- β -naphthol-3-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ (XIV.). Zu Na-Malonester in A. wird Dibromdinitril in Ä. zugegeben (0°, 10 Tage) u. in verd. HCl gegossen. Zimtfarbnes Pulver aus Bzl., l. in NaOH, olivbraun mit FeCl_3 , gibt mit Natronkalk β -Naphthol. — β -Naphthol-4-carboxylamid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (XV.). Aus XIV. mit sd. HCl . Aus Xylol, F. ca. 220° (Zers.). Gibt mit sehr starken Alkalien β -Naphthol. — *p*-Toluolsulfonylderiv., aus Xylol, F. ca. 210° (Zers.). Daraus mit Br_2 u. NaOCH_3 das *o*-*p*-Toluolsulfonylderiv. des 4-Amino- β -naphthols (XVI), blaßgelbe Prismen aus Bzl., F. 137°, u. (XVII). Synthesen aus 4-Nitro- β -naphthol. 2,4-Dinitroaceto- α -naphthalid. Darst. nach MORGAN u. EVENS (Journ. Chem. Soc. London 115. 1126; C. 1920. III. 185), aber in nur 30% Ausbeute. Daraus 4-Nitro- β -naphthol nach MORGAN u. EVENS (l. c.), aber ohne zu erhitzen. — 4-Nitro- β -naphthyl-*p*-toluolsulfonat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NS}$, mit

p-Toluolsulfonylchlorid. Aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 122°; fast unl. in k. A. u. Ä., wl. in k. Ä., l. in k. A. — 4-Amino- β -naphthyl-p-toluolsulfonat, $C_{17}H_{15}O_2NS$ (XVI.). Mit Al-Amalgam, F. 137°, identisch mit obigem. Hieraus 4-Amino- β -naphthol, $C_{10}H_7ON$ (XVII.), Nadeln aus A., F. 198° (Zers.) (in der Literatur F. 185°). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2066—81. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BEHRLE.

Cristopher Kelk Ingold, *Die Struktur des Benzolkerns*. Teil IV. *Die Reaktionsfähigkeit von Brückenbindungen*. (III vgl. vorst. Ref.) Nachdem in Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1143; C. 1922. III. 1257) das Vorhandensein der Brückenbindung in Bzl. mittels der „positiven“ Eigenschaften — d. h. derjenigen, die sich aus bestimmten u. oft einzigartigen Umsetzungen ergeben — des arom. Kerns augenfällig gemacht war, will Vf. jetzt dies auch mittels der „negativen“ Eigenschaften tun. In bezug auf Oxydationsfähigkeit u. additives Verh. müssen Brückenbindungs- u. Kekuléformel theoret. dasselbe Verh. zeigen, u. in diesem Zusammenhang meint Vf., es sei besser, sich in die einfachen Formeln des Bzls. die Tatsache hineinzudenken, daß auf irgend eine Art u. Weise Affinität im Ring verbraucht ist, die sonst in den Raum hinaustreten u. leichte Addition verursachen würde, als Formeln mit Verschönerungen wie Partialvalenzen zu benutzen, deren Einführung nicht im einzelnen durch chem. Rkk. gerechtfertigt werden kann. — An der Oxydation von Bzl. oder Phenolen zu Chinonen läßt sich aber nach folgender Überlegung die Aufspaltung der Brückenbindung nachweisen. Im Falle des Hydrochinons sind folgende 2 Möglichkeiten (A) u. (B) vorhanden, während bei Brenzcatechin Modus (C) vor sich geht.



Ob bei Hydrochinon Modus (A) oder (B) vorliegt, kann durch Oxydation mit wasserfreien Mitteln, wie Metalloxyden, in trockenem Ä. oder Bzl. entschieden werden, da bei (B) die Rk. durch etwas, wenn auch äußerst wenig H_2O eingeleitet werden muß, was bei (A) nicht nötig ist. Werden gewöhnliche Lösungsm. u. Reagenzien verwendet, so wurden *Hydrochinon* u. *1,4-Dioxynaphthalin* mit der 10fachen Menge PbO_2 bei 100° in 2—3 Stdn. vollständig zu den Chinonen oxydiert, während bei sorgfältigster Trocknung während der ersten 6, bzw. der ersten 4 Stdn. keine Rk. zu bemerken war, es gilt also hier der Modus (B). Bei der Oxydation von *Brenzcatechin* u. *1,2-Dioxynaphthalin* mit Ag_2O , bzw. PbO_2 zeigten sich keine solchen Unterschiede (vgl. auch WILLSTÄTTER u. MÜLLEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2580; C. 1908. II. 1022). Diese Verschiedenheit im Oxydationsmechanismus der o- u. p-Stellung dürfte mit der Leichtigkeit der Ringbildung in ortho (Modus C) u. der Schwierigkeit der B. von para-Ringen (Modus A) zusammenhängen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2081—88. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

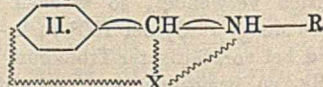
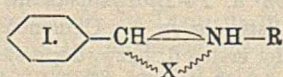
BEHRLE.

W. A. Demonbreun und R. E. Kremers, Über 2-Nitro- und 2-Aminocymol. Bei Arbeiten nach ANDREWS (Journ. Ind. and Engin. Chem. 10. 453; C. 1918. II. 951) erhielten Vf. kein Nitrocymol. Gute Ausbeuten gibt folgende wenig abgeänderte Vorschrift: $\frac{1}{2}$ Mol. techn. Cymol wird unter starkem Rühren (wichtig!) zum gleichen Gewicht (67 g) eisgekühlter H_2SO_4 (D. 1,83) langsam zugegeben. Wenn Temp. 0°, läßt man gut gekühlte Mischung von 50 g HNO_3 (D. 1,42) u. 105 g H_2SO_4 (D. 1,83) in 6 Stdn. zutropfen (Temp. 0° bis +3°). Nach Beendigung der Rk. wird noch 30 Min. gerührt. Das rohe mit W. ausgefällte Nitrocymol (58,7 g) wird im Vakuum dest.: Kp.₁₄ 130–135°; D.²³ 1,0355; n_{23} 1,5290. Die während der Nitrierung auftretenden Krystalle sind entgegen der Ansicht von WHEELER u. SMITHEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2611; C. 1922. III. 356) kein Nitrocymol; der Zusatz von Eg. ist also überflüssig. — Die Red. zu 2-Aminocymol erfolgt mit Sn u. HCl oder besonders gut mit Fe u. HCl bei 90–100°, wobei gute Rührung u. Dest. im Vakuum als wichtig angesehen wird. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 296 bis 300.)

A. R. F. HESSE.

W. A. Demonbreun und R. E. Kremers, Über 2-Cymylhydrazin und einige andere Derivate des 2-Aminocymols. Das Hydrazin wird durch Diazotieren von 2-Aminocymol (vgl. vorst. Ref.) u. Red. erhalten: Zu 25 g 2-Aminocymol (mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt) gibt man 215 ccm konz. HCl. Nachdem unter Rühren der größte Teil des Hydrochlorides in Lsg. gegangen ist, läßt man bei –5° aus eisgekühlter Bürette 15 g Äthylnitrit in 15 ccm A. gel. zutropfen, wobei die Temp. unter 0° gehalten wird. Zu der einen Überschuß von HNO_2 enthaltenden Lsg. gibt man eine eiskalte Lsg. von 150 g $SnCl_2$ in 125 ccm konz. HCl. Das freie Hydrazin wurde im Vakuum dest., Kp._{1,5} 110–120°; Hydrochlorid, F. 186–187°; Monoacetylverb., F. 125–126°. — *Glucosecymylhydrazon*, F. 92–93°. — *Mannosecymylhydrazon*, F. 110–111°. — *Galactosecymylhydrazon*, F. 149–150°. — *Glucosecymylosazon* wurde nicht rein, Benzaldehyd- u. Furfurolecymylhydrazon nicht kristallisiert erhalten. Acetessigester reagiert mit dem Hydrazin, jedoch wurde die Konst. des entstehenden Körpers nicht ermittelt. *Cymylharnstoff*, 162–163°. — *s. Cymylphenylharnstoff*, F. 192°. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 589–92.) A. R. F. HESSE.

W. A. Ismailski, Zur Frage des Zusammenhanges zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution. IV. Über die Struktur und die Lichtabsorption der Säureaddukte von Benzylidenimininen. (III. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1626; C. 1916. II. 251.) Als Folge einer allgemeinen Theorie gefärbter Verbb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 63; C. 1916. I. 704) stellt Vf. die Formeln I. u. II. für die *Benzylideniminosalze* auf; I. soll den Bau der farblosen Salze (Bromid, Sulfat) darstellen, II. den Bau der gefärbten Jodide. Der farbige Zustand ist durch die Konkurrenz der bas. Eigenschaften des Imino-N u. des *p*-C-Atoms bedingt; er wird um so schärfer ausgeprägt, je mehr dieselben sich ausgleichen. Deshalb begünstigt ihn die Substitution des H am *p*-C-Atom durch NH_2 , die Einführung eines neuen Phenylrestes ans zentrale C-Atom u. die Vereinigung des Imino-N mit einem negati-



vierenden Radikal, das seine überwältigende Basizität abschwächt. Zahlreiche Belege für diese Regeln findet Vf. in den Unters. SEMPERS (LIEBIGS Ann. 381. 234; C. 1911. II. 140), weitere sind im experimentellen Teil dieser Mitteilung angeführt. — Es wurden die Absorptionsspektren von folgenden Verbb. aufgenommen: *Benzylidenanilin* (*Phenylmethylidenphenylimin*), *Diphenylmethylidenphenylimin*, *Phenylmethyliden-p-jodphenylimin*, *p-Dimethylaminobenzylidenphenylimin* (F. 99,5°, eine gelbe u. eine farblose Form, das Jodhydrat hat F. 207°), u. *Benzyliden-p-dimethylamino-*

phenylamin in A., Eg.-Anhydrid oder Chlf., auch von Halogenhydraten der vier ersten Basen u. einiger anderen Salze. — Es wurde *Diphenylmethylidenacetylamin*, $(C_6H_5)_2C:N \cdot COCH_3$ aus $(C_6H_5)_2C:N \cdot MgBr$ u. $O(COCH_3)_2$, dargestellt, weiße Nadeln aus Ä., F. 139–140°; die Zus. der Verb. steht aber noch nicht fest. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 167–89. 1918.)

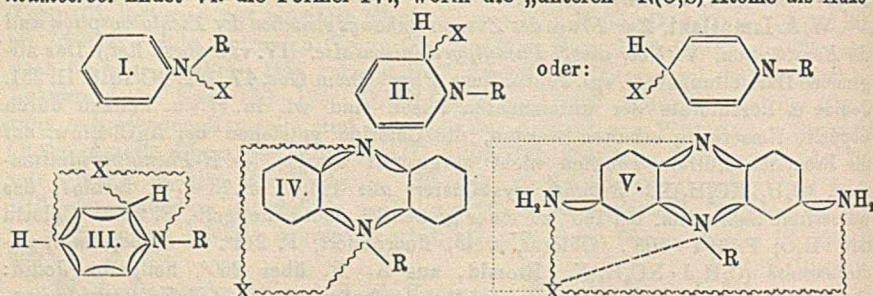
BIKERMAN.

W. A. Ismailski, *Zur Frage des Zusammenhangs zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution. V. Über die N-Phenylpyridiniumsalze.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Das allgemeine Darstellungsverf. vgl. Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 47. 1629; C. 1916. II. 251. Jodide u. Perchlorate der untersuchten Basen sind wl. in W. u. können durch doppelte Umsetzung erhalten werden, die Chloride entstehen bei AgCl-Einw. auf die Bromide. Sulfate konnten nicht hergestellt werden. — *N-Phenylpyridiniumsalze*, $(C_6H_5 \cdot NC_5H_5)X$. Bromid krystallisiert mit $1H_2O$, F. 73–74°, farblos; das wasserfreie Salz schm. bei 155° zu einer gelben Fl. Jodid, hellgelb, F. 207°. Chlorid mit $1H_2O$, F. 104–105°. Chlorat, weiß, fluoresziert, F. 214°. — *o-Jodphenylpyridiniumsalze* $(C_6H_4J \cdot NC_5H_5)X$. Bromid, aus A., F. über 260°, hellgelb. Jodid: F. 255°. Chlorat, F. 162°, farblos, wss. Lsg. ist hellgelb. — *p-Jodphenylpyridiniumsalze*. Bromid — eine gelbe u. eine fast farblose Modifikation. Chlorid farblos, F. über 260°. Chlorat farblos, F. 213°. — *m-Jodphenylpyridiniumsalze*. Bromid, aus A., farblos, F. 189°, bei rascher Erhitzung F. 140–150° mit Zers. (Solvatmolekülabgabe) u. F. 115–120°. Jodid aus Ä., F. 196–197°, hellgelb. Chlorat, aus W., F. 146°, weiße Blättchen. — *m-Jodtribromphenylpyridiniumbromid*, $(C_6H_2JBr_3 \cdot NC_5H_5)X$, hellgelb, swl. in W. u. A., ein Br-Atom ist leicht durch H ersetzbar. — *5-Jod-2-methylphenyl-1-pyridiniumsalze*, $(J)(CH_3)C_6H_3 \cdot NC_5H_5 \cdot X$. Bromid: F. 137–140° (Wasserabgabe), gelb, wird bei 243° schwarz. Jodid, braungelbe Täfelchen, wss. Lsg. farblos, wird bei 100° gelb. Chlorat gelblich, F. 198–199°. — *Phenyl-β-oxypyridiniumsalze*, $(C_6H_5 \cdot NC_5H_4[OH])X$. Chlorid, aus A., F. 111°, wasserfrei, schm. bei 210°, gelblich: Jodid, aus A., gelblich, F. 161°, getrocknet: F. 162°. Chlorat, F. ca. 100°, wasserfrei: F. 154°. Bromid, F. 128° (vgl. KÖNIG, Habilitationsschrift, Dresden 1907). — *p-Jodphenyl β-oxypyridiniumsalze*, $(C_6H_4J \cdot NC_5H_4[OH])X$. Chlorid, F. 108–109,5°, getrocknet: F. ca. 200°. Saures Sulfat, F. 147°. — *o-Methoxyphenylpyridiniumsalze*, $(CH_3OC_6H_4 \cdot NC_5H_5)X$. Bromid, aus Ä., F. 125°, weiß, getrocknet: F. ca. 150°. Jodid, gelblich, das wasserfreie Salz hat F. 153°. Chlorid, hellgelb, F. 137,5°, 1 Mol. Krystallwasser. Chlorat, aus A., F. 132°. Saures Sulfat, gelblich, F. 168°. — *p-Anisylpyridiniumsalze*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NC_5H_5)X$. Bromid, aus A., F. 123,5, gelblich, 1 Mol. Krystallalkohol. Jodid, gelblich, F. des wasserfreien Salzes ca. 160°, die wss. Lsg. farblos, die Eg.-Lg. hellgelb, die Chlf.-Lsg. intensiv gelb, in w. Eg. Anhydrid u. $C_6H_5NO_2$, rot; polymorphes Chlorid, F. 130°, weiß, Chlorat, F. 154°, weiß, fluoresziert. — *m-Anisylpyridiniumsalze*, $(CH_3OC_6H_4 \cdot NC_5H_5)X$. Das getrocknete Bromid hat F. 192° farblos. Jodid, hellgelb, das getrocknete Salz hat F. 122 bis 123°. Chlorat, F. 113–114°, weiß, schwach fluoreszierend. — *o-Phenetidylpyridiniumsalze*, $(C_6H_5OC_6H_4 \cdot NC_5H_5)X$. Bromid, F. 195–196° unter Rotbraunwerden. Jodid, hellgelb, F. 189°, wobei es rotbraun wird. — *β-Naphthylpyridiniumsalze*, $(C_{10}H_7 \cdot NC_5H_5)X$, Bromid, lange Nadeln, F. 96°, aus A. u. Ä. feine Nadeln, F. 98 bis 99°, 1 Mol. Krystallalkohol; getrocknet, F. 189°. Jodid, grünlichgelb, F. 201° (aus A.), wird dabei rot. Chlorid, mit 1 Mol. Krystallalkohol, farblos, F. 100–103°. Chlorat, F. 192–193°, weiß, fluoreszierend. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 190 bis 205. 1918.)

BIKERMAN.

W. A. Ismailski, *Zur Frage über den Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution. VI. Über den Bau von Arylpyridinium- und überhaupt Cyclammoniumsalzen.* (V. vgl. vorst. Ref.) Aus den drei möglichen Formen (I, II, III) ist nur die Mesoform (III) farbig, die Ammoniumform (I) u. die Carboniumform (II) dagegen farblos. Die Entstehung der III. wird durch die Ggw.

von negativierenden Radikalen, die Temperaturerhöhung u. durch eine kleine DE. (oder Abwesenheit von OH) des Lösungsm. begünstigt. Die Theorie von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1801; C. 1911. II. 615) kann die Chromoisomerie der Cyclammoniumsalze nicht erklären. Für die *Azazonium*-, *Azoxonium*- u. *Azothioniumverbb.* findet Vf. die Formel IV., worin die „unteren“ N(O,S)-Atome als Auxo-



chrome betrachtet werden dürfen, analog den in *o*- oder *p*-Stellung befindlichen $-NH_2$, $-OCH_3$ usw. Für die substituierten Verbb. gilt z. B. V., wo die NH_2 -Gruppen eine überwiegende Rolle spielen. — Im experimentellen Teil werden die Grenzen der Absorption für verschiedene Schichtdicken von $C_6H_5 \cdot NC_6H_5 \sim J$ in Chlf., $C_6H_5NO_2$ u. A., $\beta \cdot C_{10}H_7 \cdot NC_6H_5 \sim J$ in Chlf., *o*- $J \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_5 \sim Br$ in A., *o*- $J \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_5 \sim J$ in A. u. Chlf., *p*- $J \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_5 \sim Br$ in A., *m*- $J \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_5 \sim J$ in A., *o*-, *m*- u. *p*- $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_5 \sim J$ in Chlf., 5-Jod-2-methylphenylpyridiniumbromid, $C_{11}H_{11}NBrJ$ u. -jodid, $C_{11}H_{11}NJ_2$, in A. u. Chlf. angegeben. Auch komplexe Salze $C_6H_5 \cdot NC_6H_5J + HJ$ (gelb), $C_{10}H_7 \cdot NC_6H_5J + HJ$ (braun), $C_6H_5 \cdot NC_6H_5Br + SnBr_4$ (hellgelb, F. 192°), sämtlich in Essigsäureanhydrid, u. $C_6H_5 \cdot NC_6H_5J + SnJ_4$ (braunschwarz) in A. werden hergestellt u. beschrieben; einige andere Pyridiniumsalze gehen auch mit $SnBr_4$ braune oder orangegelbe Prodd., mit SnJ_4 — schwarze. — Arylpyridiniumjodide (u. Bromide in kleinerem Maße) zeigen eine starke Thermo-chromotropie.

VII. Mitt. *Über die fluoreszierenden Arylpyridiniumsalze.* Die Fluoreszenzfähigkeit wird erhöht: 1. wenn das N-Atom des Pyridins mit C_6H_5 — oder $C_{10}H_7$ —, namentlich aber mit $CH_3O \cdot C_6H_4$ — oder $HO \cdot C_6H_4$ — gebunden ist, 2. durch Ersetzung des Pyridins durch Chinolin, 3. in der Anionenreihe $J < Br < SO_4, Cl < ClO$. Die Gesetzmäßigkeiten werden an Hand von 103 Salzen geprüft. — Die fluoreszierenden Arylpyridiniumsalze sollen die Carboniumkonst. II. haben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 303—58. 1920.) BIKERMAN.

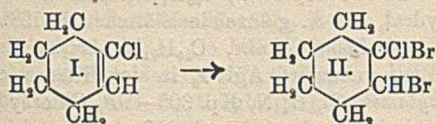
Alphonse Mailhe, *Die Wirkung der Alkohole auf die Anilide.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1716; C. 1923. III. 747.) Vf. versuchte durch Kondensation von CH_3OH , A. oder Propylalkohol mit Acetanilid, Propionanilid, Isovalerianilid, *o*-Acettoluid oder *o*-Benztoluid durch Überleiten ihrer Dämpfe über Al_2O_3 bei 370—80° zu den entsprechenden Alkylderivv. zu gelangen, jedoch ohne Erfolg. In allen Fällen wurde der Säurerest abgespalten u. die freie Base sekundären Veränderungen unterworfen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 81—83.) OHLE.

B. C. Brown und Roland E. Kremers, *Identifizierung von Phenolen als 3,5-Dinitrobenzoesäureester.* Darst. der Ester: geringer Überschuß von Phenol wird zu Na-Metall (in trockenem Xylol suspendiert) unter Erwärmen gegeben; nach Lsg. des Phenols setzt man das Säurechlorid zu u. erwärmt zur Beendigung der Rk. Ester mit *Phenol*, F. 145—146°; mit *o*-Kresol, F. 133—134°; mit *m*-Kresol, F. 160 bis 162°; mit *p*-Kresol, F. 180—182°; mit *Guojacol*, F. 138—139°; mit *Carvacrol*, F. 76—77°; mit *Thymol*, F. 102—103°. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 607—8. 1922.)

A. R. F. HESSE.

J. A. Handy und L. F. Hoyt, Phthalsäurediäthylester. Zusammenfassung bekannter Angaben der Konstanten u. Nachweismethoden des als Lösungs- u. Fixiermittel für äther. Öle sowie als Vergällungsmittel für A. gebrauchten Esters. Die Oberflächenspannung der Gemische von Phthalester u. A. ist gleich der des A. Die Vorschrift zum Nachweis nach MULLIKEN wird folgendermaßen abgeändert. Zu 10 ccm A. (oder 5 Tropfen Ester) gibt man in einer kleinen Porzellanschale 5 ccm 10%ig. NaOH u. dampft zur Trockne. Nach Abkühlen fügt man 2 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) tropfenweise hinzu u. gießt in ein Reagenzglas mit 0,05 g Resorcin, das dann 3 Min. lang im Ölbad auf 160° erhitzt wird. Eine Probe der Schmelze gibt in schwach alkal. W. die Fluoresceinfarbe, während ein Leervers. das W. bernsteinbis strohgelb färbt. Bei Ggw. von anderen organ. Körpern extrahiert man die Untersuchungsprobe mit PAe. u. verseift den beim Abdampfen des PAe. erhaltenen Rückstand, welcher dann wie oben geprüft wird. — Zum Schluß werden die Vorteile des Esters als Vergällungsmittel usw. zusammengestellt. Phthalsäureester ist nicht giftig u. greift die Haut nicht an. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 928—39. 1922.) A. R. F. HESSE.

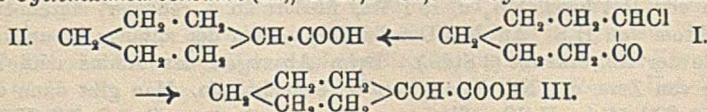
Al. Faworski und Tatjana Faworskaja, Über die Reihenfolge, wonach Halogenwasserstoffe sich von gemischten Halogenderivaten gesättigter und cyclogesättigter Kohlenwasserstoffe abspalten vom Standpunkte der stereochemischen Hypothese. Wie FAWORSKI u. BOSHOWSKI zeigten, spaltet sich aus II. unter Einw. von alkoh.



Lauge HCl ab, wenn II. durch Anlagerung von Br_2 an I. entstanden ist. Nun finden Vff. bei Einw. von Na-Alkoholat auf ein entsprechendes aliph. Chlordibromid $C_2H_5 \cdot CClBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ eine HBr-Abspaltung.

Die Trägheit des Br im ersten Falle wird darauf zurückgeführt, daß Tetraeder cycl. Verbb. keine selbständige Drehung ausführen, so daß das Br Atom keineswegs in die H—C—C-Ebene gelangen kann. Aus demselben Grunde entsteht aus Cyclohexendibromid kein Monobromid, sondern Dihydrobenzol mit zwei konjugierten Doppelbindungen (vgl. CROSSLEY, Journ. Chem. Soc. London 85. 1403; C. 1904. II. 1736). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 304—11. 1922. Petrograd.) BIKERMAN.

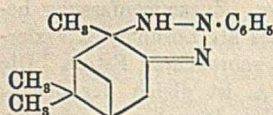
Al. Faworski und W. Boshowski, Über die isomeren Umlagerungen cyclischer α -Monochlorketone. II. (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1097; C. 1915. I. 984.) Da das Chloryclohexanon bei Einw. von alkoh. KOH einen fünfgliedrigen Ring gibt, erwarteten Vff. die B. eines Cyclobutanderiv. bei ähnlicher Behandlung des Chloryclopentanons (Kp_{17} $80-81^\circ$, D.²⁰ 1,1854), sie erhielten aber nur harzähnliche Prodd. Monochlorsuberon (I), Kp_{24} $106-107^\circ$, D.²⁰ 1,1328, gibt mit alkoh. KOH die Cyclohexancarbonsäure (II), F. $29,5-30,5^\circ$ u. Cyclohexanolcarbonsäure (III),



F. $108-109^\circ$. — Chlorycyclohexanon liefert als Hauptprod. den Cyclopentansäureäthylester, Kp_{752} $172-174^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 582—88. 1917. Univ. Petrograd.) BIKERMAN.

W. F. Sudro, Absorption von Gasen durch Pinen. Pinen absorbiert CO_2 , SO_2 , NH_3 ; die entstandenen Prodd. sind noch nicht näher untersucht. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 923—28. 1922.) A. R. F. HESSE.

Roland E. Kremers, Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Pinennitroschlorid. (Vgl. GRAYBEAL u. KREMERS, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 252; C. 1923.



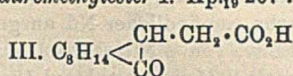
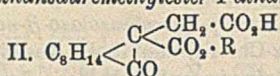
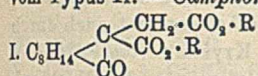
I. 1618.) Obige Rk. führt im Gegensatz zu der bekannten Einw. von Aminen auf Nitrosylchloride nicht zu Nitrolaminen, bzw. unter Abspaltung von NOCl zur Rückbildung des ungesätt. KW-stoffs, sondern zu einer Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$, F. 148—150°. — 5 g Pinennitroschlorid + 5 ccm Phenylhydrazin wurden in 10 ccm A. vorsichtig erwärmt. Beim Abkühlen fällt Phenylhydrazinchlorhydrat aus. Aus dem sauer, sowie ammoniakal. gemachten Filtrat erhält man durch Füllen mit W. die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$, der Vf. in Analogie mit der B. von Osotriazolen aus Hydrazonoximen der o-Diketone nebenst. Formel erteilt. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 604—7. 1922.) A. R. F. HESSE.

Alphonse Mailhe, *Darstellung cyclischer Amine*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 340; C. 1923. I. 308.) Aus den Ketonen der hydroaromat. Verb. stellt Vf. über die Hydrazone bzw. Ketazine durch katalyt. Red. die entsprechenden Amine dar. Als Nebenprodd. entstehen dabei in geringer Menge auch die entsprechenden sekundären Amine, deren Ausbeute zunimmt, wenn die Reaktionstemp. über 200° steigt. Aus 1,3-Dimethyl-4-cyclohexanon + Hydrazinhydrat 1,3-Dimethyl-4-cyclohexylhydrazon, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$, Kp. 225°. 1,3-Dimethyl-4-cyclohexylamin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, Kp. 169—71°, D.¹⁴ 0,8810; starke Base, die CO_2 aus der Luft anzieht. — Chlorhydrat, Nadeln vom F. 278° (Zers.). Der entsprechende Phenylharnstoff, aus Lsg. F. 174°. — Bisdimethylcyclohexylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}$, Kp. 280—85°. — Carvonketazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2$, visköses Öl, schwer destillierbar. Carvylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$, stark alkal. Öl vom Kp. 205—10° D.¹⁵ 0,8813. Chlorhydrat, aus A. glänzende Blättchen F. 193°. — Mentonhydrazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2$, Kp. 243°. — Menthylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$, starke Base, Kp. 212°. Chlorhydrat F. 274°. Die Base reduziert AgNO_3 in der Hitze u. gibt mit CuSO_4 , Nd. von $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dimethylamin, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, Kp. 305—10°, Chlorhydrat F. 207°. Die Base fällt kein CuOH_2 aus, reduziert aber AgNO_3 langsam in der Kälte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 83—86.) OHLE.

Ralph M. Hixon, *Herstellung von Thymochinon in halbertechnischem Maßstabe im Laboratorium*. Die Vorschrift zur Darst. des Thymochinons nach LIEBERMANN u. ILLINSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3194 [1895]) ist von KREMERS u. WAKEMAN (Pharm. Review 26. 333; C. 1910. I. 24) verbessert worden. Ausbeuten 90 bis 93%. Für größere Mengen wird jetzt folgende Vorschrift gegeben. Zu einer Lsg. von 500 g Thymol oder Carvacrol in 2,5 l A. fügt man 2,5 l konz. HCl u. bei 0 bis 10° gepulvertes NaNO_2 (1 Stde.), wobei die Rk. mit Thymol viel heftiger verläuft als mit Carvacrol (Gefäß: ein 10 kg-Steinzeugtopf). $\frac{1}{2}$ Stde. nach Beendigung der Rk. gießt man die Mischung langsam unter gutem Rühren in 100 l W.; verfährt man hierbei nicht vorsichtig, so scheidet sich die Nitrosoverb. in braunen Klumpen ab. Nach Absitzenlassen ($\frac{1}{2}$ Stde.) wird abgesaugt u. gut ausgewaschen ($\frac{3}{4}$ Stde.). Die mit 5 l W. zu einem dicken Brei angerührte Nitrosoverb. gießt man in ein Gemisch von 10 l konz. NH_3 u. 15 l W., filtriert ab u. reduziert durch einen lebhaften Strom von H_2S . An dem Durchsichtigerwerden der anfangs braunen Fl. wird das Ende der Rk. erkannt (3 Stdn.). Beim Absaugen des Amins muß zur Vermeidung von Zers. der Nd. immer von W. bedeckt sein. Man gibt dann das Amin schnell in 20 l 5%ig. H_2SO_4 , filtriert u. fügt in einem großen Gefäß (Korbflasche) 800 g NaNO_2 hinzu, wobei die überschüssige HNO_3 , das entstehende Hydrochinon sogleich zum Thymochinon oxydiert; dieses wird mit Wasserdampf dest. Ausbeute aus Carvacrol 71%, aus Thymol 80%, der Theorie. Ein geeigneter App. wird beschrieben u. abgebildet. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11. 696—700. 1922.) A. R. F. H.

A. Haller und L. Palfray, *Über symmetrische und gemischte Ester der Camphomethansäure-1-äthansäure-1 und ihre Verseifungsprodukte*. Die Ester (I.) entstehen durch Einw. von Jodessigestern auf Camphocarbonsäureester in Ggw. von $\text{NaO}\cdot\text{CH}_3$ oder durch Behandlung der Camphocarbonsäureester mit NaNH_2 u. Umsetzung des

Reaktionsprod. mit Chlor- oder Bromessigestern in Toluol oder Xylol. Durch Verseifung mit KOH oder NaOH auf dem Wasserbad entstehen ausschließlich Ester vom Typus II. — *Camphomethansäuremethylester-1-äthansäuremethylester-1*. Kp.₁₀ 207°.



$[\alpha]_D = +65^\circ 42'$. — *Camphomethansäureäthylester-1-äthansäureäthylester-1*. Kp.₁₄ 199 bis 200°. $[\alpha]_D = +59^\circ 43'$. — *Camphomethansäuremethylester-1-äthansäurephenylester-1*. F. 83°. Kp.₁₃ 233—235°. $[\alpha]_D = +41^\circ 38'$. — *Camphomethansäurebenzylester-1-äthansäuremethylester-1*. Kp.₁₆ 265—270°. $[\alpha]_D = +46^\circ 1'$. — *Camphomethansäureäthylester-1-essigsäure-1*. F. 117—118°. Wl. in sd. Lg. — *Camphomethansäuremethylester-1-äthansäure-1*. F. 177—178°. — *Camphomethansäurebenzylester-1-äthansäure-1*. Öl. — Beim Erhitzen des Dimethylesters oder des Monomethylesters vom F. 177° mit überschüssiger konz. HCl auf 180—190° entsteht *Camphoessigsäure* (III.). F. 84 bis 85°. $[\alpha]_D = +72^\circ 35'$ in A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1193—97.) Rr.

A. Korczynski, *Studien über die Bildung von aromatischen Sulfocyaniden mittels der Diazoreaktion*. (Mitarbeiter J. Kniatowna und F. Kaminski, vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 383; C. 1921. III. 590.) Vf. setzt seine Unters. über die Beeinflussung der Umsetzung von Diazobenzolrhodaniden durch Metallsalze am *o*-Nitrodiazobenzol fort. Die Zers. der Diazoverbb. fand bei 15—20° (bezw. 60—70°) statt u. liefert folgende Ausbeuten: Ohne Katalysator 51% (33%) in Ggw. von Rhodaniden des Mn 56% (64%), des Cr 55% (59%), des Fe 76% (51%), des Ni 53% (51%), des Co 58% (56%), des Cu 51% (40%), des Zn 2% (48%), des Cd 56% (51%), des Sn 56% (55%), des UO₂ 51% (56%), des W 66% (69%). Daraus ergibt sich, daß im Vergleich mit den am *p*-Nitrodiazobenzolrhodanid gemachten Beobachtungen die Konst. von entscheidendem Einfluß auf die Stabilität der Molekularverbb. aus Diazokörper u. Katalysator ist. Einige dieser Molekularverbb. konnten isoliert werden. Aus *m*-Nitrodiazobenzolrhodanid u. Kobaltrhodanid: $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}]_2 \cdot \text{CO}(\text{SNC})_2$, malachitgrüner kristallisierter Nd., der sich bei 30° zers. — Aus *m*-Nitrodiazobenzolrhodanid u. Uranylrhodanid: $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SCN}]_2 \cdot \text{UO}_2(\text{SCN})_2$, gelb, zers. sich heftig mit konz. HNO₃. Das entsprechende Komplexsalz des Ni ist amorph u. gelb, das des *p*-Nitrodiazobenzolrhodanids mit Wolframrhodanid dunkelbraun, das entsprechende Salz des Mo orangegelb. Alle drei sehr wenig beständig. Aus β -Diazonaphthalinrhodanid u. Cobaltrhodanid, $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SCN}]_2 \cdot \text{CO}(\text{SCN})_2$, anfangs mattgrüner Nd., der schnell malachitgrün wird, zers. sich bei 70°; mit konz. H₂SO₄ Explosion. Das entsprechende Fe-Salz ist im feuchten Zustand braunrot, trocken fast schwarz, wahrscheinlich ein Gemisch von $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SCN}]_2 \cdot \text{Fe}(\text{SCN})_2$ u. $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SCN}]_3 \cdot \text{Fe}(\text{SCN})_3$. Zn-Salz, $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SCN}]_2 \cdot \text{Zn}(\text{SCN})_2$, zeisiggelb. — Bei der Einw. von Thiophosgen auf Anilin, *m*-Nitrilanilin u. β -Naphthylamin entstehen nicht die gewünschten Senföle, sondern die entsprechend substituierten Thioharnstoffe. Bei der Umsetzung von *p*-Nitrodiazobenzol mit Na-Hyposulfit in Ggw. der Hyposulfite des Cu, Co, Ni oder Fe entsteht Dinitrophenyldisulfid, aus Eg. mattgelbe Krystalle vom F. 180°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1179—85. 1922. Posen, Univ.) OHLE.

A. Wahl und Robert Lantz, *Über eine neue Klasse von β -Naphtholderivaten. Die 2-Oxy-naphthyl-1-arylamine*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1922. III. 1294. (Vgl. ferner Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 33; C. 1923. III. 1076.) Nachzutragen ist folgendes: Die 2-Naphthol-1-sulfosäure (Säure von TOBIAS) liefert bekanntlich die bei der Kuppelung mit Diazoverbb. unter Verdrängung der SO₂H-Gruppe die entsprechenden α -Azoderivv. des β -Naphthols. Es gelang Vf., dabei ein Zwischenprod. zu isolieren, das noch die SO₂H-Gruppe enthält u. augenscheinlich ein *Diasoacyd* von der Konst. R·O·N₂·R darstellt u. das unter dem Einfluß von verd. Säuren, Wärme usw. sehr leicht in die Azoverb. über-

geht. Bei dieser Umwandlung wirkt die abgespaltene H_2SO_4 autokatalyt. Zur Darst. dieser Verb. löst man das *Naphtholsulfonat des p-Nitrodiazobenzols* in $NaHCO_3$ -Lsg. Aus dieser Lsg. wird das Diazooxyd durch $NaCl$ als orangegelber, sehr empfindlicher Nd. ausgesalzen. *p-Nitrobenzolazo- β -naphthol* entsteht auch durch Einw. von *p-Nitrobenzol* auf α -Chlor β -naphthol. Aus Eg. Krystalle vom F. 250°. — Statt *2-Methoxynaphthyl-1-o-tolylamin* muß es heißen, *1-p-tolylamin*. — *1- α -Naphthylamino-2-oxynaphthalin*, $C_{20}H_{15}ON$, aus A. Nadeln vom F. 171°. — *1- β -Naphthylamino-2-oxynaphthalin*, graues amorphes Pulver vom F. 166–67° unl. in W., l. in Aceton, Chlf., Eg., A., Bzn. (Boll. Soc. Chim. de France [4] 33. 93–110. Saint Denis, Société an. des matières color.)

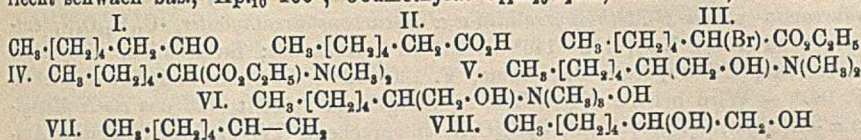
OHLE.

Fritz Lehmann, *Die Halogenwasserstoffsäuren als Umlagerungsmittel bei der Beckmannschen Umlagerung*. Die Feststellung von BECKMANN u. BARK (Journ. f. prakt. Ch. [2] 106. 327; C. 1923. III. 851), daß die meisten Metallechloride Benzophenonoxim in Benzanilid umzulagern vermögen, veranlaßte Vf. zu untersuchen, ob auch Halogenwasserstoffsäuren die Umlagerung bewirken. Es zeigte sich, daß bei Ausschluß von W. gasförmige HCl u. HBr bei 110° fast quantitativ umlagern, bei HJ war die Ausbeute an Benzanilid geringer. Vf. konnte feststellen, daß sich primär die halogenwasserstoffsäuren Salze des Benzophenonoxims bilden, die bei der Temp. ihres F. Halogenwasserstoff unter gleichzeitiger B. von Benzanilid abspalten. *Salzsaures Benzophenonoxim*, F. 121°, *bromwasserstoffsäures*, F. 130°, *jodwasserstoffsäures*, F. 125°. Bei Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Salz ohne Erwärmung (durch NH_3 , ultravioletes Licht) trat keine Umlagerung ein, die auch in sd. CCl_4 , Kp. 78°, durch Einw. von HCl -Gas auf das Oxim nicht erreicht wurde. Doch wurde Benzanilid in sd. Xylol, Kp. 142°, gebildet. Vf. hält daher die Umlagerungsrk. für einen Übergang von einem höheren Potential A (Oxim) zu einem niederen Potential B (Umlagerungsprod.). Doch wird zunächst durch Halogenwasserstoffanlagerung u. Temp.-Erhöhung ein A gegenüber höheres Potential C erreicht, von dem aus der Abfall nach B erfolgt. Letzteres ist die beständige Stufe, u. die umgekehrte Umlagerung ist unmöglich. — Wie Benzophenonoxim reagierte *Acetophenonoxim* mit HCl u. HBr unter B. von Acetanilid; dagegen wurde *α -Benzilmonoxim* auf diese Weise nicht umgelagert. *Salzsaures Salz* des letzteren durch Einw. von HCl -Gas auf die äth. Lsg., amorphe Sbst., die langsam HCl abspaltet. *Phenanthrenchinonmonoximchlorhydrat*, aus Ä. ziegelrote Nadeln, die an der Luft sofort HCl abspalten; beim Erhitzen über den F. keine Umlagerung. *Campheroximchlorhydrat* gibt beim Erhitzen unter Abspaltung von W. u. HCl Campholensäurenitril. Nur genügend stark bas. Ketoxime sind zur B. beständiger Salze u. zur Umlagerung befähigt. Andererseits wird Benzophenonoxim nur von wasserfrei darstellbaren Säuren umgelagert u. von diesen scheinbar nur von sauerstofffreien. — Nur die hinreichend feste Bindung von Halogenwasserstoff an das Oxim bei höherer Temp. u. das damit verbundene Auftreten von Spannungen BUCHERER, Lehrb. d. Farbenchemie 1914. 202) bewirkt die Umlagerung. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 360–62. Berlin-Dahlem, Kais. WILH.-Inst. f. Chem.) BOCK.

Julius v. Braun und Werner Schirmacher, *n-Amyläthylenoxyd aus Önanthol*. Vf. sind mit Hilfe durchsichtiger Rkk. vom Önanthol (I.) bis zum Cholin (VI) vorgedrungen, das bei der Spaltung weder die bei den Verss. von MEYER u. HOPFF noch von KARRER u. HORLACHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2274. Helv. chim. Acta 5. 571; C. 1921. III. 1458. 1922. III. 769) zutage getretenen Prodd., sondern ausschließlich (VII) lieferte. Die Rk. wurde auch nicht dann in die Richtung des ungesätt. Alkohols gedrängt, als in III. an Stelle des Dimethylaminorestes der des Kopellidins ($C_8H_{16}N$ — eingeführt wurde.

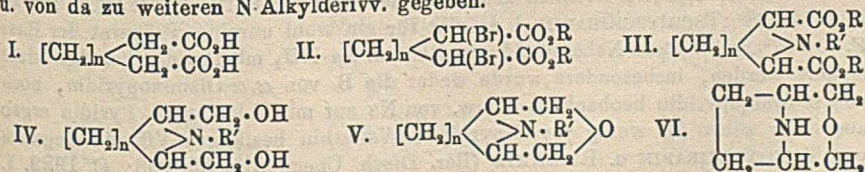
Die Oxydation des Önanthols I. zur Heptylsäure II. mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 wurde mit 75%, die Umwandlung in den α -Bromheptylsäureäthylester (III.) mit

fast 80% Ausbeute bewerkstelligt. (III.) gibt mit 33% ig. alkoh. Dimethylaminlsg. im Rohr beim Erwärmen den α -Dimethylaminoheptylsäureester, $C_{11}H_{23}O_2N$ (IV.); riecht schwach bas., Kp.₁₀ 100°; Jodmethylat $C_{12}H_{23}O_2NJ$, aus A.-Ä., F. 126°. —



Gibt in alkoh. Lsg. mit Na β -Dimethylaminoheptylalkohol, $C_9H_{21}ON$ (V.), Kp.₁₀ 97 bis 98°; Pikrat, F. 98°; Jodmethylat $C_{10}H_{24}ONJ$, ll. in A., F. 122°. — Das Jodmethylat gibt mit Ag_2O das quartäre Hydroxyd (VI.), dieses bei der Zers. im Vakuum *n*-Amyläthylenoxyd, $C_7H_{14}O$ (VII.); Kp.₂ 143—145°; riecht fruchtähnlich; D_{15}^{25} 0,8385; $n_D^{15} = 1,4164$; Mol.-Refr. 34,13. Ist gegen $KMnO_4$ beständig; keine Rotfärbung mit fuchsin-schwefeliger Säure, indifferent gegen $NaHSO_3$ u. Semicarbazid, unveränderlich an der Luft u. gegen sd. W. Gibt mit sd. 20% ig. H_2SO_4 Geruch nach Önanthol. — Gibt mit der 3-fachen Menge W. bei 180° *n*-Amyläthylenlykol, $C_7H_{16}O_2$ (VIII.); nicht mischbar mit W., ll. in Ä., Kp.₁₁ 128—130°; farblos, schmeckt brennend. — 2-Oxy-1-chlor-*n*-heptan, $C_7H_{15}OCl$, aus (VII.) mit rauchender HCl; Kp.₁₀ 87—88°, angenehm riechend. — 2-Oxy-1-brom-*n*-heptan, $C_7H_{15}OBr$, aus (VII.) mit sd. 20% ig. HBr; Kp.₁₂ 102—103°. — β -Oxyheptyldimethylamin, $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, aus (VII.) mit 2 Mol. benzol. Dimethylamin (100°), Kp.₁₁ 83—85°; Pikrat, F. 63—65°; Jodmethylat $C_{10}H_{24}ONJ$, aus A.-Ä., F. 106—108°; ll. in A. — Entsteht auch aus dem Brom- oder Chlorhydrin des Amyläthylenoxyds mit 2 Mol. benzol. Dimethylamin. — α -A-Kopellidylheptylsäureäthylester, $C_{17}H_{33}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot (CO_2C_2H_5) \cdot N(C_6H_{11})_2$, aus A-Kopellidin (2 Mol.) u. α -Bromheptylsäureester (1 Mol.) neben α, β -Heptylsäureäthylester (Kp.₁₀ 80—110°); Kp.₁₀ 160—163°, riecht schwach, D_{10}^{20} 0,9274. — α -B-Kopellidylheptylsäureäthylester, $C_{17}H_{33}O_2N$, aus B-Kopellidin ebenso; D_{10}^{20} 0,9326; sonst wie die B-Verb. — α -A-Kopellidylheptylalkohol, $C_{16}H_{31}ON$, aus dem Ester mit Na-A.; Kp.₁₁ 163—166°. — α -B-Kopellidylheptylalkohol, B. ebenso, Kp. wie A. — Die Jodmethylate der beiden bas. Alkohole, B. bei 100°, verhalten sich beim Behandeln mit Ag_2O u. Spalten der zugehörigen NH_4 -Basen gleich. Die quartären Hydroxyde zers. sich beim Erhitzen im Vakuum unter B. von A- bezw. B-Kopellidylheptylalkohol u. A- bezw. B-N-Methylkopellidin, Kp. 165—166° u. *n*-Amyläthylenoxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1845—50. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun und Jon Seemann, Bicyclische Morpholine (I). Vff. haben versucht, auf dem Wege I.—V. zu Morphopyrrolidinringen (VI.) zu gelangen, in der Benzylreihe mit vollem Erfolg. Da der Morpholinring durch Vergesellschaftung mit dem Pyrrolidinring eine außerordentliche Festigung erfährt u. durch BrCN im wesentlichen den Benzylrest abspaltet, so ist damit der Weg zur Stammbase (VI.) u. von da zu weiteren N-Alkylderivv. gegeben.



Versuche. meso- α, α' -Dibromadipinsäurebenzylester, $C_{18}H_{20}O_4Br_2$, aus der bromierten Adipinsäure in der $2\frac{1}{2}$ –5-fachen Menge Benzylalkohol; Schuppen, aus A., F. 83°, Kp.₁₅ ca. 280°, Zers., stark zu Tränen reizend. — 1 Mol. meso-Dibromadipinsäureäthylester gibt mit 3 Mol. $CH_3 \cdot NH_2$ in 20% ig. benzol. Lsg.,

12 Stdn. bei Zimmertemp., danach 3 Stdn. bei 100° Methylaminbromhydrat, in ca. 5% Ausbeute das *Methylamid der Dibromadipinsäure*, $C_8H_{14}O_2N_2Br_2 = (CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2)_2$, unl. in W., swl. in A., daraus F. 214—215°, *Pyrrolidinbiscarbonsäureamid* u. *cis-N-Methylpyrrolidin- α, α' -biscarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{19}O_4N$, entsprechend (III.); Kp.₁₁ 142—146° in 35—39% Ausbeute; farblose Fl., sehr leicht verseifbar; Chlorhydrat: hygroskop., F. 126—128°; Pt-Salz: hellgelbe Blättchen, F. 180°. — Wird bei der Na-A.-Red. so weitgehend verseift, daß das *cis-N-Methyl- α, α' -bis[oxymethyl]pyrrolidin*, $C_7H_{15}O_2N$, entsprechend (IV.), nur in minimaler Ausbeute gefaßt werden konnte; Kp.₁₂ ca. 120—130°. — *cis-N-Phenylpyrrolidin- α, α' -biscarbonsäureester*, $C_{16}H_{21}O_4N$ (entsprechend III.), aus 1 Mol. Dibromadipinsäureester u. 3 Mol. Anilin auf dem Wasserbade; kaum l. in verd. Säuren, Kp.₁₂ 205°. Gibt bei der Red. mit Na *cis-N-Phenyl- α, α' -bisoxymethylpyrrolidin*, $C_{18}H_{17}O_2N$ (entsprechend IV.); Kp.₁₁ 220—230°, sehr zäh, farb- u. geruchlos. — Gibt bei der Wasserabspaltung mit 70%ig. H_2SO_4 bei 175° *N-Phenylmorphopyrrolidin* (entsprechend V.), aber nicht völlig rein. — 3 Mol. Benzylamin geben mit 1 Mol. Dibromadipinsäureester den *Pyrrolidinester* $C_{17}H_{23}O_4N$ (entsprechend III.), Kp.₁₂ 205—207°; Chlorhydrat, F. 128°; Pt-Salz, F. 153°. — Gibt bei der Na-A.-Red. *cis-N-Benzyl- α, α' -oxymethylpyrrolidin**, $C_{18}H_{19}O_2N$ (entsprechend IV.), Kp.₁₂ 210 bis 211°; Pikrat, aus A., F. 139°; Pt-Salz, F. 177°, wl. in W. — Gibt mit 70%ig. H_2SO_4 bei 175° *N-Benzylmorphopyrrolidin*, $C_{18}H_{17}ON$ (entsprechend V.); Kp.₁₂ 145 bis 147°, erstarrt nach mehrtägigem Stehen, F. 46°. Chlorhydrat $C_{18}H_{18}ONCl$, ll. in W., zll. in A., F. 255°. Pt-Salz, F. 134°. Pikrat, swl. in w. A., F. 164°. Jodmethylat $C_{14}H_{20}ONJ$, wl. in A., F. 249°. Ist indifferent gegen Essigsäureanhydrid, C_6H_5COCl u. äth. Mg- CH_2J -Lsg. Gibt mit $BrCN$ bei 60° ein Anlagerungsprod. von $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot Br$ an die Base, Verb. $C_{20}H_{24}ONBr$, ll. in W., wl. in A., F. 258° u. *N-Cyanmorphopyrrolidin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1840—45. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

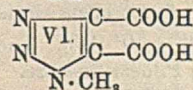
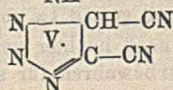
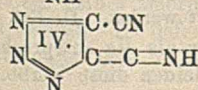
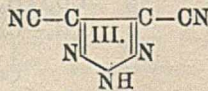
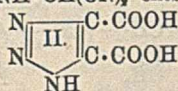
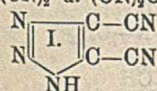
J. P. Wibaut und Elisabeth Dingemane, *Die Einwirkung von Natriumamid auf Pyridin sowie einige Beobachtungen über α -Aminopyridin und einige seiner Derivate*. Der Verlauf der Rk. zwischen Na-Amid u. Pyridin ist sehr abhängig von der Beschaffenheit des $Na \cdot NH_2$. Von den Vff. nach TITHERLEY (Journ. Chem. Soc. London 65. 505 [1894]) dargestelltes $Na \cdot NH_2$ reagierte schlecht, während $NaNH_2$ -Präparate von KAHLBAUM gute Ausbeuten ergaben. — *α -Aminopyridin*, Darst. nach TSCHITSCHIBABIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1216; C. 1915. I. 1065) mit einigen Verbesserungen. Ausbeute 55—65 g aus 100 g Pyridin. Kp. 204—206°, aus Lg. + etwas Bzl. Blättchen, F. 58,1—58,4°. Aus der Fraktion Kp.₁₅ 130 bis 200° des Rk.-Gemisches wurde das *Hydrat des γ, γ -Dipyridyls*, $C_{10}H_8N_2 \cdot 2H_2O$, Nadeln aus W., F. 73—74° in einer Menge von 3—4 g isoliert. — *Pikrat des γ, γ -Dipyridyls*, $C_{10}H_8N_2 \cdot C_8H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 262° (korr.). — Außerdem konnte aus der Fraktion Kp.₁₅ 130—200° noch gewonnen werden das *salzsaure Salz des α, α' -Dipyridylamins*, Nadeln aus W., F. 114—115° (korr.). Daraus mit KOH die *freie Base*, $C_{10}H_8N_2$, Prismen aus A., Nadeln aus W., F. 94—95° (korr.). Pikrat, F. 227—228° (TSCHITSCHIBABIN, l. c., gibt für ein wohl unreines Präparat der Base F. 86—87°). — Weitere Nebenprodd. der Rk. von $Na \cdot NH_2$ mit Pyridin konnten nicht isoliert werden, insbesondere wurde weder die B. von α, α -Diaminopyridin, noch von α -Aminopyridin beobachtet. Einw. von Na auf mit Toluol verd. Pyridin ergab aus einer zähen M. wenig γ, γ -Dipyridyl. Weiterhin bestätigen Vff. die Angaben von TSCHITSCHIBABIN u. BYLINKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 998; C. 1922. I. 1193). — Nach CAMPS (Arch. der Pharm. 240. 347) wurden folgende 2 Verb. hergestellt u. von F. M. JAEGER kristallograph. untersucht: *Acetyl- α -aminopyridin*,

*) Muß α, α' -bisoxymethylpyrrolidin heißen. Die Redaktion.

$C_6H_4N:NHCOCH_3$, a : b : c = 1,4939 : 1 : 2,0719, monoklin-prismat. Platten aus Bzl. + Lg., F. 81°. — α -Aminopyridylurethan, $C_6H_5O_2CNH \cdot C_6H_4N$, a : b : c = 0,7946 : 1 : 1,3552, monoklin-prismat. Krystalle aus Ä., F. 105°. — Einw. von Oxydationsmitteln auf α -Aminopyridin. Saure Permanganatlg. wird rasch entfärbt. Wird jedoch mit NaOH alkal. gemachte $KMnO_4$ -Lsg. mit α -Aminopyridin versetzt, so entsteht eine stark grüne, in W. l. Verb. Diese Rk. kann zum Nachweis kleiner Mengen der Base benutzt werden. Saure Bichromatlg. oxydiert α -Aminopyridin langsam unter B. von in W., A. u. Ä. unl., amorpher grüner Substanz, die in verd. HCl smaragdgrün l. ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 240 bis 250. Amsterdam.)

BEHRLE.

E. W. Grischkewitsch-Trochimowski, *Untersuchung der Polymerisationsprodukte von Blausäure*. Das feste Polymerisationsprod. von HCN gibt an Ä. (2–3% seines Gewichtes) oder Aceton (25%) den Körper $C_6H_5N_3$, F. 184°. Um seinen Bau als $NH_2CH(CN)_2$ festzustellen, untersuchte Vf. die Einw. von HNO_2 auf $C_6H_5N_3$ u. die Kondensation desselben mit Aldehyden. Diese letzte findet bei Erwärmung des Trimeren mit äquimolekularen Mengen von aromat. Aldehyden mit beinahe theoret. Ausbeute statt. Dargestellt wurden: aus Benzaldehyd: $(NC)_2CH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, F. 190° (Zers.), braune Prismen, ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., aus Salicylaldehyd: $(NC)_2CH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OH$, F. ca. 235° (Zers.), aus A. gelbgrüne Nadeln, wl. in A., ll. in Ä., unl. in W., aus Anisaldehyd: $(NC)_2CH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OCH_3$, gelbe kleine Krystalle, unl. in gebräuchlichen Lösungsm.; aus Benzoylchlorid entsteht $(NC)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, das bei Umkrystallisieren HCl abspaltet u. sich ins Benzoylderiv. des Malonsäureaminonitrils, $(NC)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, umwandelt, F. 220° (Zers.), gelbe Blättchen, l. in A. u. Ä. — Die Diazotierung wurde von der Auflösung des Trimeren u. dem Auftreten der orangefarbenen Farbe begleitet. Ä. extrahiert aus der Lsg. einen orangefarbenen Körper (I), der sich in sehr großen Krystallen ausscheidet; F. 145–150° (Zers.), süß-sauer herber Geschmack, geht bei Sublimation (140°) in farblose Substanz mit demselben F. über. Ebullioskop. Messungen in Aceton u. Ä. ergaben die Formel C_4HN_5 . Die Verb. besitzt Säureeigenschaften, bildet Salze: C_4N_5Ag , unl. in W., A. u. Ä., l. in NH_4OH u. konz. H_2SO_4 ; $C_4N_5NH_4$, ll. in W. u. A., unl. in Ä.; $(C_4N_5)_2Cu$, blau, unl. in W. u. A.; C_4N_5K , l. in W.; $(C_4N_5)_2Ba \cdot 3H_2O$, l. in W.; bildet Ester: $C_4N_5CH_3$, F. 57,5–58,5°, flüchtig mit Wasserdampf, zers. sich nicht bei Dest., wl. in W., ll. in A. u. Ä. Die Verseifung der Säure mittels HCl liefert das Monoamid $C_2HN_3(COOH)(CONH_2)$, F. 275°, gelblich, swl. in üblichen Lösungsm., u. (beim HCl-Durchleiten durch eine C_4HN_5 -Lsg. in absol. A. u. nachträglichem Kochen mit W.) den Cyanester $C_2HN_3(CN)(COOC_2H_5)$, gelb, F. 114–115°, ll. in h. W., A. u. Ä. Die Verseifung mittels H_2SO_4 (3 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. W.) gibt 1,2,3-Triazol-4,5-dicarbonensäure (II), F. 195–196°, ll. in W., wl. in A., swl. in Ä., krystallisiert aus rauchender HCl, liefert bei trockener Dest. 1,2,3-Triazol. Dadurch wird für die Säure C_4HN_5 die Konst. I. bewiesen. Bei ihrer B. sollen intermediär die Diazoverbb. HON : NCH(CN)₂ u. (CN)₂CH · N : N · NH · CH(CN), entstehen.

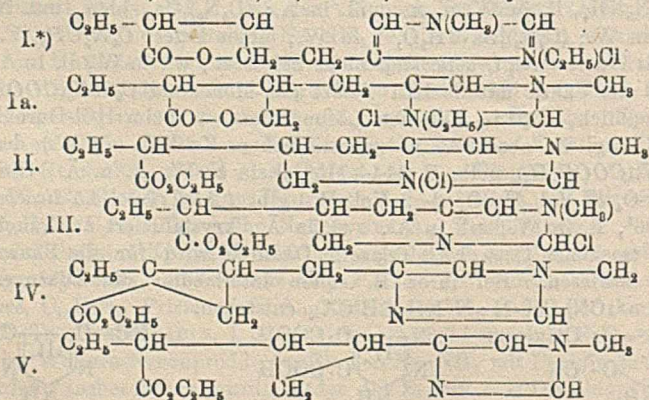


Mit L. Kotko bespricht Vf. die 4 möglichen Strukturen des Dicyantriazols: I., II., IV. u. V. Aus den Salzen von C_4HN_5 scheidet HCl die Cyanosäure $C_2HN_3 \cdot (COOH)(CN)$ aus; die ausgekochten Lsgg. geben beim Ansäuern außerdem das

Monoamid $C_2HN_3(COOH)(CONH_2)$; die beiden CN-Gruppen sind also nicht gleichwertig. Bei Verseifung von $C_4N_5CH_3$ mittels H_2SO_4 bildet sich *Methyltriazoldicarbonensäure* (VI.), F. 202,5–203,5° (Zers.), l. in A. u. W., unl. in Ä. Das Ag-Salz ist kristallin., lichtempfindlich. Der *Dimethylester*, $C_7H_9O_4N_3$, F. 83,5–84°. Die B. von VI. schließt die Iminoformel (IV.) aus; V. ist auch unwahrscheinlich, weil das Triazol der Vf. mit dem von BLADIN u. PECHMANN, wo H bei N steht, identisch ist; für die Formel I. spricht die Ungleichwertigkeit der beiden CN-Gruppen. — Um die Isomerie der weißen u. der gelben Form von C_4HN_5 aufzuklären, erhielten Vf. mit Hilfe von Diazomethan die entsprechenden Methyl ester; sie sind aber völlig gleich. (Nachr. d. Zucht- u. Samenverwaltung d. Zuckertrusts, Nr. 5. 18 S. Kiew. Sep. vom Vf.)

BIKERMAN.

Max und Michel Polonovski, *Neue Untersuchungen in der Reihe des Pilocarpins*. II. *Ester der Pilocarpinsäure und ihre Derivate*. (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1027; C. 1923. III. 231.) Bei der Behandlung von Pilocarpin mit kalt gesätt. alkoh. HCl wird die Lactongruppe geöffnet unter B. des entsprechenden Esters eines γ -Chlorderiv. der Pilocarpinsäure. *Methylester*, $C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$, dickes Öl, das alsbald erstarrt zu Prismen, F. 42–44°, unl. in W. u. verd. Alkalien, l. in Säuren, durchweg sl. $[\alpha]_D = +32,6^\circ$ (CH_3OH ; c = ca. 6). Starke Base. Nitrat, $C_{12}H_{19}O_2N_2Cl \cdot HNO_3$, aus A. glänzende Blättchen vom F. 157°. $[\alpha]_D = +20^\circ$ (W.) — *Äthylester*, $C_{12}H_{21}O_2N_2Cl$, Sirup, $[\alpha]_D = +29,2^\circ$ (A.); Nitrat, aus A. glänzende Blättchen, F. 136°, $[\alpha]_D = +23,4^\circ$ (A.; c = ca. 2,5). — Daraus mit konz. H_2SO_4 *Äthylester der γ -Chlornitropilocarpinsäure*, Öl, l. in Ä. u. von neutraler Rk. Die gleiche Verb. erhält man durch Veresterung des Nitropilocarpins. Diese Ester werden durch Säuren sehr leicht wieder verseift unter Regeneration der Lactongruppe u. teilweiser Umlagerung zum *Isopilocarpin*. Diese Base entsteht fast ausschließlich bei der Verseifung mit alkoh. KOH. — *Methylester der γ -Chlorisopilocarpinsäure*, zähes, stark alkal. Öl, unl. in W., durchweg sl. in organ. Lösungsmitteln. $[\alpha]_D = -7,5^\circ$ (A.). Nitrat aus A., sehr hygroskop. Krystalle, F. ca. 100°. $[\alpha]_D = -5,6^\circ$ (CH_3OH , c = ca. 3,5). — *Äthylester der γ -Chlorisopilocarpinsäure*, Sirup von $[\alpha]_D = -5^\circ$. Nitrat, ll. in W., A., Aceton, aus A. Krystallbüschel vom F. 95°



*) Ist offensichtlich irrtümlich; muß gemäß Ia. formuliert werden. D. Ref.

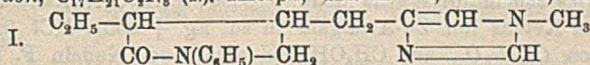
$[\alpha]_D = 0^\circ$ (W.). Diese Ester sind noch leichter verseifbar als die entsprechenden der Pilocarpinsäure. Auch beim Aufbewahren für sich erleiden diese Verb. Zers. unter B. einer amorphen M., die neben regeneriertem Pilocarpin zwei neue Cl-Verb. enthalten, unl. in Chlf., aus A. mit Ä. amorpher Nd., der sich gegen 135° aufbläht u. gegen 180° geschmolzen ist. Reagiert neutral u. verhält sich wie das Chlorhydrat einer quaternären Base. Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen flüchtige

Basen. Cl-Gehalt 8,5%. Für diese Verb. kommen nach Vff. die beiden Formeln I. u. II. in Betracht, für die in Chlf. I. Cl-haltige Base Formel III.

Beim Kochen des Äthylesters der γ -Chlorpilocarpinsäure mit einer alkoh. Lsg. von C_2H_5ONa , wird das Cl leicht heraus genommen, wobei unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit die Estergruppe unangegriffen bleibt u. die Ester zweier isomerer *Anhydropilocarpinsäuren* entstehen. Rohprod. Öl vom $[\alpha]_D = -17,5^\circ$ (95%ig. A.; $c = 1,16$). Trennung der beiden Isomeren über die Nitrate. — α -*Anhydropilocarpinsäureäthylester*, $C_{13}H_{20}N_2O_4$, Sirup. Nitrat aus A. Nadeln vom F. 165°. $[\alpha]_D = -9^\circ$ (A.), bezw. $+3,4^\circ$ (W.). *Chlorhydrat*, F. 122–125°. — β -*Anhydropilocarpinsäureäthylester*, große Tafeln vom F. 48°. Nitrat, Krystalle vom F. 95° u. $[\alpha]_D = -28^\circ$ (W.), viel leichter l. als das Isomere. Die gleichen Substanzen erhält man bei der gleichen Behandlung des Äthylesters der γ -Chlorisopilocarpinsäure. — Durch Verseifung der vorst. Ester mit $Ba(OH)_2$ oder H_2SO_4 , erhält man die entsprechenden Säuren. — α -*Anhydropilocarpinsäure*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Blättchen vom F. 243° u. $[\alpha]_D = -19^\circ$ (W.), wl. in Ä., l. in A., Säuren u. Na_2CO_3 Lsg., neutral gegen Lackmus, liefert mit Baryt saure Salze verschiedener Zus. Mit A. in Ggw. von HCl entsteht der entsprechende Ester. — Chlorhydrat aus A. Krystalle, F. 187°. Die Säure ist sehr beständig, kann 10 Min. auf 250° ohne Veränderung erhitzt werden. Sie wird weder von sd. Na-Äthylatlg., Barytwasser oder Säuren angegriffen. $KMnO_4$ wird in der Kälte reduziert, wofür der Imidazolring verantwortlich zu machen ist. Die Säure ist nicht reduzierbar. Br in Chlf. wirkt auf den Methylester lediglich substituierend unter B. der Verb. $C_{15}H_{19}N_2O_2Br$, neutral reagierender Sirup, der mit $Ba(OH)_2$ zur entscheidenden Säure $C_{11}H_{15}N_2O_2Br$ verseift wird; aus 50%ig. A. Krystalle, F. 138–139°. — β -*Anhydropilocarpinsäure*, glänzende Prismen, F. 184°, ll. in W. u. A. $[\alpha]_D = +42^\circ$ (W., $c = 1,5$). Chlorhydrat, F. 142°. In ihrem chem. Verb. gleicht sie ihrem Isomeren. Zum Schluß erörtern Vff. die Konst. der beiden Säuren, für die sie Formel IV. u. V. für die wahrscheinlichsten halten. Formeln von doppelter Molekulargröße dürften kaum in Betracht kommen, da die Isolierung saurer Ester nicht gelang. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1185–1201. 1922.)

OHLE.

Max und Michel Polonovski, *Neue Untersuchungen in der Reihe des Pilocarpins*. III. *Isopilocarpin* oder *Phenylisopilopyrrolidon*. (II. vgl. vorst. Ref.) *Pilocarpin* wird von gesätt. alkoh. NH_3 auch bei höherer Temp. nicht angegriffen, ebensowenig beim Erhitzen mit Anilin auf 210°. Unterwirft man jedoch das *Chlorhydrat des Pilocarpins* der gleichen Behandlung, so findet nach vorangegangener Umlagerung in *Isopilocarpin* Kondensation statt zum *Isopilocarpin* oder *Phenylisopilopyrrolidon*, $C_{17}H_{21}O_2N_2$ (I.) amorph, unl. in W., wl. in Ä., Bzn., l. in A. u.

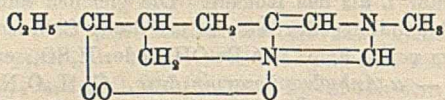


Aceton; unl. in Alkalien. Wird selbst nach langem Kochen von konz. NaOH nicht zers. Mit konz. H_2SO_4 u. K_2CrO_7 , rasch vorübergehende intensiv violette Färbung. Nitrat, aus A. oder Aceton Blättchen vom F. 162° u. $[\alpha]_D = +21,2^\circ$ (W.; $c = 2,5$), sl. in W. Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}O_2N_2 \cdot HCl + H_2O$, aus Aceton hygroskop. Prismen vom F. 135°. — Bei der Nitrierung nach dem in der I. Mitt. angegebenen Verf. entsteht ein gelbes amorphes Prod., das die Nitrogruppe jedoch augenscheinlich im Phenyl enthält. Es liefert beim Erhitzen mit Alkalien flüchtige Basen. Die Salze sind ebenfalls gelb u. amorph. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1201–4. 1922.)

OHLE.

Max und Michel Polonovski, *Neue Untersuchungen in der Reihe des Pilocarpins*. IV. *Über Metapilocarpin*. (Vgl. vorst. Ref.) Das nach den Angaben von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2560; C. 1905. II. 556) durch Erhitzen von

Pilocarpinchlorhydrat auf 233—235° dargestellte *Metapilocarpin* ist eine vollständig neutrale sirupöse Substanz. — Die Angaben von PINNER werden bestätigt. Die Verb. ist unl. in Ä., Bzn, Chlf., sl. in A., Aceton u. W., aus dem sie mit K_2SO_4 ausgesalzen werden kann. Opt. inakt. Beim Kochen mit einem Überschuß von Barytw. allmähliche Zers. unter Entw. von CH_3NH_2 . Bei der Veresterung mit A. u. HCl entstehen mehrere Substanzen, eine in Ä. l. chlorhaltige Base, die keine kristallisierbaren Salze gibt u. bei der Verseifung eine ebenfalls amorphe Säure liefert. Alle diese Substanzen sind opt. inakt. Der in Ä. unl. Anteil wird aus seiner wss. Lsg. von K_2CO_3 ausgesalzen; stark Cl-haltiges Öl, das sich wie ein quaternäres Salz verhält. Ein 3. ebenfalls Cl-haltiger Anteil ist l. in Chlf. Die



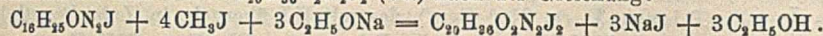
Anzahl u. die Eigenschaften dieser Rk.-Prodd. sind denjenigen sehr ähnlich, die bei der spontanen Zers. der Ester der γ -Chlorpilocarpinsäure entstehen. Daher schlagen

Vf. für das *Metapilocarpin* vorstehende Konst. vor. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1204—8. 1922.) OHLE.

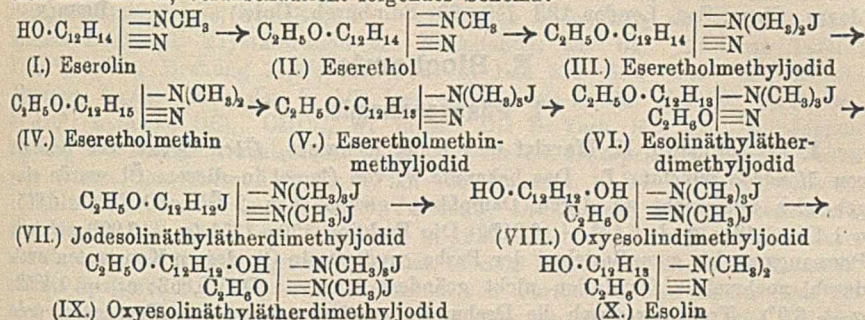
A. Windaus und G. Bandte, *Über Digitalinum verum*. Vf. beabsichtigen, die den verschiedenen pflanzlichen Herzgiften zugrunde liegenden „Genine“ u. ihre Reduktionsprodd. einem systemat. vergleichenden Studium zu unterwerfen, u. beginnen mit dem *Digitaligenin*. Es wurde nach KILIANI (Arch. der Pharm. 252. 26; C. 1914. I. 2110.) dargestellt u. durch Umkrystallisieren aus verd., schließlich aus absol. CH_3OH gereinigt. Nadeln vom F. 211—212° unter Bräunung. Es erleidet bei 100° im Vakuum keinen Gewichtsverlust; Zus. $C_{24}H_{32}O_8$. — *Acetylverb.*, $C_{26}H_{34}O_4$, aus A. Nadelbüschel vom F. 208°. — Die Hydrierung des Digitaligenins in CH_3OH mit Pd-Schwarz u. H_2 bei Zimmertemp. verläuft in 2 Phasen, indem zunächst 4 Atome H sehr schnell (in 15 Min.) addiert werden, während die vollständige Sättigung erst nach vielen Stdn. nach einer Aufnahme von insgesamt 3 Mol. H erreicht wird. Das so erhaltene *Hexahydrodigitaligenin*, $C_{24}H_{38}O_8$, kristallisiert aus CH_3OH oder Essigester in schillernden Blättchen F. 286—87° u. enthält außer der Lactongruppe ein sekundäres OH. Das Digitaligenin enthält also 3 Doppelbindungen. — *Acetylverb.*, $C_{28}H_{40}O_4$, aus A. rhomb. Krystalle F. 154—55°. Das gleiche Prod. entsteht durch erschöpfende Hydrierung des Acetyldigitaligenins. — *Hexahydrodigitaligenon*, $C_{24}H_{36}O_8$, durch Oxydation des Hexahydrodigitaligenins mit CrO_3 in Eg. + 2 n. — H_2SO_4 unter Kühlung mit W. Aus CH_3OH Nadeln F. 205—07°. — Das früher von KILIANI in gleicher Weise erhaltene Keton vom F. 190—92° erwies sich mit diesen als ident. — *Oxim*, $C_{24}H_{37}O_8N$, Nadeln F. 205—06°. Durch Red. des Ketons mit Zn-Amalgam in sd. Eg. + konz. HCl (8 Stdn.) entsteht das *Lacton* $C_{24}H_{38}O_9$, aus CH_3OH seidenglänzende Nadeln F. 168—69°, im Vakuum destillierbar. Es enthält außer der Lactongruppe keinen Sauerstoff mehr u. stellt also die Grundsubstanz des Digitaligenins dar. — *Tetrahydrodigitaligenin*, $C_{24}H_{36}O_8$ aus CH_3OH , A. oder Essigester, Nadeln F. 194°. Das lufttrockene Prod. enthält kein Krystallw. Das von KILIANI gewonnene Hydrodigitaligenin vom F. 184—86° erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester mit diesem ident. — *Acetylderiv.*, $C_{26}H_{38}O_4$, Nadeln F. 167—68°. Bei seiner Darst. nur auf 100° erwärmen, oberhalb dieser Temp. Verharzung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2001—07. Göttingen, Univ.) OHLE.

George Barger und Edgar Stedman, *Physostigmin*. Teil I. *Alkylierungsprodukte des Eserolins*. Vf. stellen für das von STEDMAN (Journ. Chem. Soc. London 119. 891; C. 1921. III. 731) dargestellte Methylierungsprod. des Eserolinmethyljodids die Zus. $C_{19}H_{24}O_2N_2J$, statt der früher gegebenen $C_{10}H_{17}ON_2J$ fest.

Bei Anwendung derselben Rk. auf *Eseretholmethyljodid* (auch mit dem Äthyljodid) erhielten sie eine Verb. $C_{20}H_{36}O_2N_2J_2$ (VI.) nach der Gleichung:



Zur Vereinfachung der Nomenklatur schlagen Vff. für die ditertiäre Phenolbase $C_{16}H_{25}O_2N_2$ (X.) den Namen *Esolin* vor. Die einzelnen Rkk., nebst der hypothet. Base *Esolin*, veranschaulicht folgendes Schema:



Keine der untersuchten Verbb. gab mit Dimethylaminobenzaldehyd u. HCl eine Farbkr., es handelt sich hier also nicht um Indol, höchstens um Dihydroindolderivv.

Versuche. *Esolinmethylätherdimethyljodid*, $C_{19}H_{34}O_2N_2J_2$. Darst. nach STEDMAN (l. c., wo auch die falsche Zus. $C_{10}H_{17}ON_2J$ angegeben). — *Esolinmethylätherdimethoperchlorat*, $C_{19}H_{34}O_2N_2(ClO_4)_2$. Aus Methylsolin dimethyljodid mit Ag_2O , dann mit $HClO_4$. Aus W. u. A. Prismen, F. 294°. Heftige Zers. beim Erhitzen auf Platoblech. — *Esolinäthylätherdimethyljodid*, $C_{20}H_{36}O_2N_2J_2$ (VI.). Darst. aus Eseretholmethyljodid analog STEDMAN (l. c.) ohne Verwendung eines H_2 -Stroms. Prismen aus CH_3OH , F. ca. 208° (Zers.). Opt. inaktiv. — *Esolinäthylätherdimethoperchlorat*, $C_{20}H_{36}O_2N_2(ClO_4)_2$. Wl. in W. oder A. Aus W. Prismen, F. 272—273°. — *Eserolinäthyljodid*, $C_{18}H_{23}ON_2C_2H_5J$. Aus Eserolin u. C_2H_5J (2 Tage Stehen). Aus h. A. + h. Essigester Nadeln, F. 172°. — *Esolinmethyläthermethyläthylätherdiquaternärjodid*, $C_{20}H_{36}O_2N_2J_2$. Aus CH_3OH Aggregate, Zers. bei ca. 212°. — *Esolinäthyläthermethyläthylätherdiquaternärjodid*, $C_{21}H_{38}O_2N_2J_2$. Aus Eseretholäthyljodid. Aus W. oder CH_3OH Prismen, F. ca. 201° (Zers.). — *Esolidimethyljodid*, $C_{18}H_{23}O_2N_2J_2$. Aus (VI) mit HJ unter Abscheidung von C_2H_5J . Aus CH_3OH , dann aus W. Prismen, F. ca. 212° (Zers.). Die Ggw. einer Phenol-OH-Gruppe erhellt aus der Löslichkeit in NaOH, woraus es durch Ansäuern gefällt wird. Über diese Verb. kann (VI) mittels $CH_3J + Na$ in den entsprechenden *Methyläther*, $C_{19}H_{34}O_2N_2J_2$, übergeführt werden.

Spaltung von (VI.) nach HOFMANN mit feuchtem Ag_2O ergab *Trimethylamin*; bei Dest. des Rückstands bei Kp_{12} 160° Zers. Bei Kp_{12} 200° destillierte ein fast farbloses Öl über, dessen Pikrat von der Zus. $C_{18}H_{23}O_2N_3$, $2C_2H_5O_2N_3$, Prismen aus A., F. 208—210°, bildet. Ein anderes Mal wurde als Methyljodid, $C_{16}H_{23}ON_2$, CH_3J , Platten aus Essigester, F. 172° (worauf wieder Festwerden), gefällt. Über Konst. beider Verbb. ist nichts ermittelt. — Behandeln von (VI) mit sd. konz. HNO_3 lieferte eine Mischung vom F. 241° (Zers.) des entsprechenden diquaternären Nitrats mit Jodesolinäthylätherdimethonitrat, die mit KJ übergang in *Jodesolinäthylätherdimethyljodid*, $C_{20}H_{36}O_2N_2J_2$ (VII.). Aus A., dann aus W. gelbliche Prismen, F. ca. 225° (Zers.). Meist wl. — Daraus mit überschüssiger sd. HJ (oder rauchender HBr) *Oxyesolidimethyljodid*, $C_{18}H_{23}O_2N_2J_2$ (VIII.), aus A. + CH_3OH , dann aus W. Prismen, F. ca. 212° (Zers.). Das phenol. OH zeigt sich durch Löslichkeit in NaOH. — Hieraus mit etwas über 2 Mol. Na in A. *Oxyesolinäthylätherdimethyljodid*,

$C_{20}H_{36}O_3N_2J_2$ (IX.), aus A. + CH_3OH gelbliche Prismen, F. ca. 205° (Zers.). — Esolinmethylätherdimethyljodid gibt mit HNO_3 Jodesolinmethylätherdimethonitrat, aus Ä. gelbe Prismen, F. ca. 255° (Zers.), das mit KJ übergeht in Jodesolinmethylätherdimethyljodid, $C_{16}H_{24}O_2N_2J_2$, blaßgelbe Prismen aus W., F. ca. 237° (Zers.), wl. in A. u. CH_3OH . — (VI.) kann auch aus Eseretholmethin (IV.) mit CH_3J u. $NaOC_2H_5$ erhalten werden, (IV.) ist also ein Zwischenprod. bei der B. von (VI.) aus (III.) (Journ. Chem. Soc. London 123. 758—69. Edinburgh, Univ.) BEHRLE.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

J. M. Johnston, H. Merritt und B. E. Kremers, *Über Cymol aus dem Öl von Monarda punctata L.* Das bekannte V. von Cymol in diesem Öl wurde eingehender untersucht an durch Dampfdest. gewonnenen 2 Ölen (D. 0,848, 0,855; n 1,478, 1,481; $\alpha + 6,43^\circ$, $+ 6,31^\circ$). Die Fraktion 170—175° ($\alpha + 7,90^\circ$) gab mit Permanganat bis zum Bestehen der Farbe oxydiert ein Öl, dessen Konstanten auch durch nochmalige Oxydation nicht geändert wurden: D.²⁰ 0,853; n₂₀ = 1,4852; $\alpha + 6,9^\circ$). Trotz der durch die Drehung angezeigten Ggw. von Terpenen wurde mit Chlorsulfonsäure das Cymolsulfochlorid hergestellt, aus dem Vff. in n-Heptan mit Anilin *N-Phenylcymolsulfamid*, F. 127—128°, mit α -Naphthylamin *N- α -Naphthylcymolsulfamid*, F. 103—104°, mit 2-Aminocymol 2-*N-Cymylcymolsulfamid*, F. 117 bis 118°, erhielten. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 222—25.) A. R. F. HESSE.

M. G. Srinivasa Rao und M. Sessa Iyengar, *4-Methoxyresorcyraldehyd aus den Wurzeln von Decalepis Hamiltonii.* Bei der Dampfdest. von zerquetschten, frischen, feuchten Wurzeln werden in einer Menge von 0,1—0,2% der trockenen Wurzel als einziges Produkt leicht mit Dampf flüchtige Krystalle, F. 41°, erhalten, diese werden als *4-Methoxyresorcyraldehyd* nachgewiesen durch Überführen in 2,4-Dimethoxybenzaldehyd sowie bei Kalischmelze in 2,4-Dioxybenzoesäure u. 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure. (Perfumery Essent. Oil Record 14. 300—301.) A. R. F. HE.

Charles Simpson, *Über den Ursprung der ätherischen Öle in den lebenden Pflanzen.* Nach zusammenfassender Darst. der Arbeiten über CO_2 - u. N-Assimilation wird an einigen Beispielen gezeigt, wie man sich die B. einiger Bestandteile äth. Öle denken könnte. (Perfumery Essent. Oil Record 14. 113—19.) A. R. F. HE.

A. R. Penfold, *Das ätherische Öl von zwei Arten Homoranthus und das Vorkommen von Ocimen.* Untersucht wurden Homoranthus virgatus u. H. flavescens, deren Verschiedenheit auch durch die Zus. des aus Blättern u. kleinen Zweigen durch Wasserdampfdest. erhaltenen Öles (im ersten Falle 80% d- α -Pinen, im zweiten dieselbe Menge Ocimen) erwiesen wird. — Öl aus H. virgatus. Ausbeute 0,97 bzw. 0,35 u. 0,76%; D.¹⁵ 0,8660 bzw. 0,8927 u. 0,8809; $[\alpha] = +23^\circ$ bzw. $+20^\circ$ u. $+18,5^\circ$; n₂₀ = 1,4743 bzw. 1,4818 u. 1,4801; VZ. 6,16 bzw. 6,11 u. 6,03; AZ. 27,65 bzw. 43,17 u. 31,80. Unl. in 80%ig. A. Gefunden wurden geringe Mengen Amylalkohol, Isovaleraldehyd, Paraffin (F. 65—66°), 80% d- α -Pinen, Spuren Ocimen, Sesquiterpene unbekannter Konst. — Öl aus H. flavescens. Ausbeuten an Öl 0,35—0,82%, charakterist. Geruch nach Ocimen. D.¹⁵ 0,8429 bzw. 0,8206 u. 0,8327; $[\alpha] = -1,75$ bzw. $+1,5^\circ$ u. $+2^\circ$; n₂₀ = 1,4836 bzw. 1,4873 u. 1,4861; VZ. 45,87 bzw. 9,46 u. 8,05; AZ. 85,43 bzw. 51 u. 69,66. Unl. in 10%ig. A. 81—85% des rohen Öles gingen unterhalb Kp.₁₀ 77 über; die erste Probe hinterläßt 14% harzigen Rückstand. Das Öl enthält geringe Mengen von Amylalkohol u. seiner Essigsäure- u. Buttersäureester, wenig d- α -Pinen, 80% Ocimen u. geringe Mengen nicht näher bestimmbarer Sesquiterpene. (Perfumery Essent. Oil Record 14. 145—48.) A. R. F. HESSE.

Basil Hughson Goudie, *Das Öl in den Blättern von Dacrydium biforme*. Das durch Extraktion der Blätter von *Dacrydium biforme* gewonnene Öl ist blaßgrün gefärbt. D. 0,8876; Brechungsindex 1,5; spezif. Drehung $-11,96^\circ$. Bei der Dest. erhält Vf. 3 Fraktionen. — 1. Kp. 130—140°. Farbloses Öl. D. 0,916; n_D 1,505; α_D $-54,9^\circ$. Mol.-Gew. in Bzl. 198—203. Die Verb. ist ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, das mit O_2 -haltiger Substanz verunreinigt ist. — 2. Kp. 140—185°. Gelbliche, ziemlich viscose, O_2 -haltige Fl. — 3. Durch Behandlung des Öles mit überhitztem Dampf u. Krystallisation des Rückstandes aus Bzl. Farblose Tafeln; F. 91° ; spezif. Drehung $14,9^\circ$; Mol.-Gew. in Bzl. 251—318. Die Verb. ist ein *Diterpen*, $C_{20}H_{32}$. Aus der k. äth. Lsg. entsteht mit Br das *Bromid*, $C_{20}H_{32}Br_2$, F. 110° ; l. in Ä., CCl_4 , $CHCl_3$, wl. in A. Die Br-Verb. läßt auf Olefindoppelbindung des Diterpens schließen. Vf. schlägt für das Diterpen den Namen *Dacren* vor. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 357—58. Dunedin, N. Z.) LINDNER.

Elmer E. Brown und Treat B. Johnson, *Die Analyse von Tuberkulinsäure*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 54. 721. 731; C. 1923. III. 564.) Die Tuberkulinsäure, wie sie aus dem Reinigungsverf. über das Cu-Salz hervorgeht, ist ein *Trinucleotid*, das als Spaltprodd. nur *Cytosin*, *Thymin* u. von Purinen *Adenin* liefert. Das bei Zers. des Cu-Salzes erhaltene Filtrat enthält aber unverhältnismäßig viel *Guanin*. Es wird angenommen, daß dieses aus einem ursprünglich vorhandenen *Tetranucleotid* während des Reinigungsverf. abgespalten wird. — Zur Gewinnung der rohen Nucleinsäure hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die entfetteten Bacillen zunächst mit W., dann erst mit Alkali auszuziehen. (Journ. Biol. Chem. 57. 199—208. New Haven, YALE-Univ.) SPIEGEL.

A. Goris und P. Costy, *Über Urease und Harnstoff bei höheren Pilzen*. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 65—76. — C. 1923. III. 564.) LEWIN.

4. Tierphysiologie.

I. A. Smorodinzew und A. S. Nowikow, *Der Einfluß verschiedener Präparate der Chiningruppe auf die fermentativen Funktionen des Organismus*. II. Mitteilung. *Der Einfluß einiger Chinin- und Harnstoffverbindungen auf die Speichelamylase*. (I. vgl. SMORODINZEW u. ADOWA, Biochem. Ztschr. 135. 128; C. 1923. III. 633.) Die Wirksamkeit der Amylase für sich u. in Ggw. der untersuchten Stoffe wird auf Grund der Erythrodextrink. beurteilt. Aus den in Tabellen verzeichneten Versuchsergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: Chinin in Form von Chlorhydrat u. Sulfat beschleunigt die Wrkg. der Amylase. Dieser Einfluß ist dem Chinin selbst zuzuschreiben u. wird durch den verzögernden Einfluß von H_2SO_4 u. Harnstoff in den entspr. Präparaten eingeschränkt; so wirkt das Chlorhydrat bei 0,009—0,014%, das Sulfat erst bei 0,03% beschleunigend, die Doppelverb. mit Harnstoff bei 0,007—0,008% verzögernd. Harnstoff selbst verzögert bei 0,02%, seine Salze je nach dem Anion (SO_4 , NO_3 , Cl) schon bei 0,0009—0,0011%. Die Wrkg. der verschiedenen Präparate ist derjenigen auf Pankreastryptase (l. c.) entgegengesetzt. Vf. nehmen an, daß die beschleunigende Wrkg. des Chinins sich nur auf die erste, durch die Erythrodextrink. angezeigte Phase des Stärkezerfalls, die Wrkg. der Amylase im eigentlichen Sinne erstreckt, daß es auf die *Dextrinase*, die die Verzuckerung der Dextrine bedingt, im Gegenteil verzögernd wirke, was aber noch experimentell zu begründen bleibt. (Biochem. Ztschr. 140. 12—16. Moskau, Tropeninstit.) SPIEGEL.

Tetsugoro Takahata, *Über die Bedeutung des Glykokolls und des Cyankaliums für die Ureasewirkung*. Schon kleinste Mengen Urease können durch die beiden genannten Auxosubstanzen zu erheblicher Wrkg. gebracht werden. Bzgl. der Aktivierung von durch Metalle unwirksam gewordener Urease zeigt sich bei $CuSO_4$ -Vergiftung KCN dem bei $HgCl_2$ ganz unwirksamen Glykokoll unterlegen. Wie

KCN wirkt auch NaCN , KCNS dagegen kaum. (Biochem. Ztschr. 140. 154—57. Berlin, Krankenh. Moabit.) SPIEGEL.

Martin Jacoby, *Über Auxostoffe und künstliche Zymogene*. Theoret. Erörterung mit Betonung, daß die Auxostoffe wie KCN u. Aminosäuren nicht ohne weiteres mit den bei Reaktivierung inaktivierter Enzyme („künstlicher Zymogene“) wirksamen identifiziert werden können, wie neuerdings wieder die Unterss. von TAKAHATA (vorst. Ref.) zeigen. (Biochem. Ztschr. 140. 158—60. Berlin, Krankenh. Moabit.) SP.

Bernhard Stuber und **Minoru Sano**, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung*. VIII. Mitteilung. *Über die Gerinnungshemmung durch Neutralsalze*. (VII. vgl. Biochem. Ztschr. 134. 260; C. 1923. I. 709.) Die Wrkgg. der gallensauren Salze, von MgSO_4 u. NaCl lassen sich wie diejenigen von Oxalat u. Citrat (l. c.) erklären. Sie hindern die Gerinnung von Fibrinogen-Thrombinlsg. u. von einem bestimmten Gehalte an auch die Fällung von Fibrinogenlsg. durch A. oder Hitze, während sie zugleich die innere Reibung dieser Lsg. erhöhen. Dagegen hindert NaF die Fällbarkeit durch A. nicht, auch nicht die Gerinnung von Fibrinogen + Thrombin. Während Oxalat- oder Citratplasma mit NaCl oder MgSO_4 Fibrinogen zwar nicht zur Gerinnung bringt, wohl aber das aus solchen Plasmaten gewonnene Serum, sind von den Bestandteilen des NaF -Blutes umgekehrt nur die Blutkörperchen wirksam. NaF scheint also im Sinne von ARTHUS auf die Blutkörperchen selbst zu wirken, indem es den Austritt der wirksamen Stoffe aus ihnen hindert. In diesem Sinne sprechen auch Verss., bei denen dem lebenden Tiere das nötige NaF intravenös injiziert wurde. Das sofort danach aus einer Arterie entnommene Blut hat dunkle venöse Färbung (nach Injektion von Oxalat nicht), zeigt niemals Spontangerinnung, auch nicht durch Ausfällung des F' durch die berechnete Menge Ca^{++} oder selbst durch Überschuß von diesem. — *Fibrinogen* erscheint den Vf. als besonders hydrophobes, daher als Gerinnungskörper besonders geeignetes Kolloid, das als Neutralsalzverb. im Plasma gel. sein dürfte. — In einem Nachtrage nehmen Vf. Stellung zu Ausführungen von WÖHLISCH (Klin. Wchschr. 2. 1033; C. 1923. III. 569.) (Biochem. Ztschr. 140. 42—62. Freiburg i. Br., Med. Klin.) SPIEGEL.

Marcel Duval, *Über die Permeabilität der Erythrocyten für einige substituierte oder sulfurierte Urate*. *Thioharnstoff*, *Thiosinamin* u. asymmetr. *Dimethylharnstoff* haben keinen Einfluß auf das Vol. der Blutkörperchen, diffundieren also genau so leicht wie *Harnstoff* selbst. (C. r. soc. de biologie 88. 1137—39.) LEWIN.

Marcel Duval, *Einfluß von Acetamid und Biuret auf das Volumen der Blutkörperchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu den früheren Verss. zeigte sich hier, daß das Vol. der Blutkörperchen proportional der Konz. des Acetamids zunimmt. Der osmot. Einfluß von NaCl wirkt dieser Volumenvergrößerung entgegen. Am bedeutendsten sind die Schwankungen im Vol. in annähernd isoton. NaCl -Lsgg. Ähnlich fielen die Verss. mit Biuret aus. (C. r. soc. de biologie 88. 1196—98.) LEW.

Karl Heisler, *Urinreaktion und Diurese*. NaHCO_3 u. *Kaliumacetat* verschoben den pH im Urin Gesunder u. Nierenkranker nach der alkal., NH_4Cl nach der sauren Seite. HCl per os übt keinen deutlichen Einfluß auf die $[\text{H}^+]$ des Urins. Der Einfluß von Säure- oder Alkaligaben, auch in Verb. mit *Theobromin*, auf die Diurese ist wechselnd. Nach Säurezufuhr häufig Verstärkung der Diurese, bisweilen aber auch Einschränkung oder keine Wrkg. Gesetzmäßige Beeinflussung ist nicht erkennbar. Es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der $[\text{H}^+]$ des Harns u. der Diurese, auch kein Unterschied zwischen Nierengesunden u. Nierenkranken. (Ztschr. d. ges. exp. Medizin 34. 411—23. Greifswald, Univ.) WOLFF.