

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. O. Rice und Martin Kilpatrick, jr., *Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit*. Vff. untersuchen die Rk.: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{J} + \text{HJ}$, in verd. wss. Lsgg., die in neutraler Lsg. extrem langsam, in saurer Lsg. proportional der Stärke der Säure beschleunigt verläuft, also ein Typ einer autokatalyt. Rk. ist. Sie stellen fest, daß die Abweichungen für die Werte der *Geschwindigkeitskonstanten* (k) wesentlich größer sind, als auf Grund der erreichten analyt. Genauigkeit zu erwarten war. Fehler 0,81% statt 0,18%. Durch Präzisionsmessungen drücken Vff. die Fehler auf 0,20% maximal herunter. Sie bestimmen k in Ggw. von HCl, HNO_3 u. H_2SO_4 als Katalysatoren. Die k -Werte steigen mit der Temp. stark an. Für HCl ergibt sich $k = 0,69944$ (0°); 15,187 (24°); 17,148 (25°); 21,609 (27°); 52,840 (35°). HNO_3 gibt dieselben k Werte wie HCl (k bei 25° = 17,137) H_2SO_4 wirkt um 10% schwächer (k bei 25° = 15,543). Die Temp.-Koeffizienten der Rk.-Geschwindigkeit bestimmen Vff. ebenfalls durch Präzisionsmessungen in einer Operation u. berechnen Q mittels der Formel von ARRHENIUS: $2,3026 \log k_1/k_2 = Q/R (1/T_1 - 1/T_2)$. Q sinkt schwach bei ansteigender Temp. $Q_{0-25} = 20,6951$; $Q_{25-35} = 20,431$. Eine Reihe von Nichtelektrolyten in Konz. von 5–30% bleibt auf die Temp.-Koeffizienten ohne Einfluß. Die analyt. Bestst. des J werden nach der Methode der Vff. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1361; C. 1923 IV. 974), die der Säure nach HULETT (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 390; C. 1909. I. 1436) u. die des Acetons durch direkte Wägung ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1401–12 New York.)

LINDNER.

F. O. Rice und William Lemkin, *Der Einfluß von Neutralsalzen auf den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit*. Vff. setzen die bereits begonnene Unters. der Rk.: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{J} + \text{HJ}$ (vgl. vorst. Ref.) fort u. bestimmen die Geschwindigkeitskonstanten sowie die Temp.-Koeffizienten der Rk.-Geschwindigkeit bei Ggw. verschiedener Säuren sowie deren Salze als Katalysatoren. Ein Zusatz von reinem LiNO_3 hat allein keinen nennenswerten Einfluß auf die Rk. Messungen mit HNO_3 sowie $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$ geben k_{25}/k_{15} , 2,2393 bezw. 2,2401 also keinen merklichen Unterschied. Ähnlich verhalten sich alle starken einbas. Säuren allein oder mit entsprechenden Neutralsalzen als Katalysatoren. Selbst Verss. mit HNO_3 , gesätt. NaCl-Lsg. u. NaCl als fester Phase geben keine Abweichungen von den Normalwerten. Die Werte für k_{25}/k_{15} sind für alle starken Säuren konstant u. betragen im Mittel 1,2617. Bei Verwendung mittelstarker oder schwacher Säuren als Katalysatoren sinken die Temp.-Koeffizienten im gleichen Sinne wie die Stärke der Säuren. k_{25}/k_{15} werden für $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1,2509, H_2SO_4 1,2435, H_3PO_4 1,2410 u. CH_3COOH 1,2395. Dementsprechend sinken die Q -Werte von 19,630 bis 18,820. Die Werte sind wahrscheinlich infolge B. von HJ bei der Rk. noch zu hoch. Bei Verwendung von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ als Katalysator wird der Temp.-Koeffizient erheblich herabgedrückt. Vff. halten diese Erscheinung bei allen schwächeren Säuren für wahrscheinlich. Zum Schluß unters. Vff. die Einw. sehr kleiner Mengen von Alkalisalzen (etwa 0,01 molar) RbNO_3 , KNO_3 , KJ u. CsNO_3 erhöhen durchweg die Rk.-Geschwindigkeit etwas. Eine Ab-

nahme, wie sie auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zu erwarten war, ist in keinem Fall zu beobachten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1896—1900. New York.)

LINDNER.

F. Spencer Mortimer, *Die Löslichkeitsbeziehungen polare Komponenten enthaltender Mischungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1416; C. 1923. I. 1385.) Die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz der idealen Löslichkeit sind proportional der Größe der „Inneren Druck“-Differenzen in Bezug auf die Komponenten des Systems. Es wird ein Maß gefunden für den relativen inneren Druck von Gelöstem u. Lösungsm. Die durch Berechnung wie durch direkte Messung erhaltenen Ergebnisse der relativen inneren Drucke werden mitgeteilt u. die Löslichkeitsbeeinflussungen für polare u. nicht polare Substanzen nach ihren Prinzipien erörtert. Es sind angeführt die Löslichkeitsbeziehungen von *Fluoren*, *p-Dibrombenzol*, *Benzoesäure*, *Resorcin*, *Acetamid* u. *Acetanilid* in verschiedenen Lösungsmm. wie auch die auf *Naphthalin* als Einheit bezogenen aus Löslichkeitsangaben berechneten relativen inneren Drucke von 68 anorgan. u. organ. Verbb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 633—41. Bloomington [Ill.]

REGLIN.

A. V. Hill, *Die durch ein Donnan-Gleichgewicht entstehende Potentialdifferenz und die Theorie des kolloidalen Verhaltens*. Bringt man auf eine Seite einer semipermeablen Membran Lsg. von Gelatinechlorid, auf die andere Seite gelatinefreie HCl von der gleichen p_H , so stellt sich ein (Donnan-) Gleichgewicht ein, wenn ein Teil der HCl von der Gelatine-seite auf die andere Seite übergetreten ist. LOEB (Journ. Gen. Physiol. 4. 73. C. 1922. I. 575) führte auf diese Differenz der p_H die beobachtete Potentialdifferenz zurück. Obgleich Beobachtungen und Berechnungen ausgezeichnet übereinstimmen, wird hier diese Folgerung abgelehnt. Jene Gleichheit der beobachteten Potentialdifferenz mit derjenigen, welche sich aus der Differenz der beiden p_H berechnet, ist eine notwendige Folgerung eines jeden Mechanismus, welcher nicht im Widerspruch zum zweiten Satz der Thermodynamik steht. (Proc. Royal Soc. London 102. Serie A. 705—10. Manchester.) LIESEGANG.

Ernest Walter John Mardles, *Die Streuung von Licht durch Organosole und Gele von Celluloseacetat*. Bei den mit Benzylalkohol bereiteten Solen wird die Änderung der Tyndallzahl bei sinkender Temp. gemessen. Die Änderung ist zunächst gering u. regelmäßig, bis eine bestimmte krit. Temp., nämlich die maximale Gelatinierungstemp. erreicht ist. Die Tyndallzahl ändert sich dann viel stärker. Je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit kann in dieser Kurve noch ein Umkehrpunkt eintreten. — Die Tyndallzahl eines Gels vergrößert sich mit der Zeit. Mechan. Beanspruchung fördert dieses. — Die Größe der Teilchen in diesen Gallerten ist eine Funktion der Zeit u. der Temp., bei welcher sie gebildet wurden. Bis auf Einzelheiten bestehen Ähnlichkeiten dieser Tyndallzahl Konz.-Kurve mit der Tammanschen Kurve, welche die Beziehungen zwischen der Zahl der Kristallisationskeime oder der Kristallisationsgeschwindigkeit u. dem Grade der Übersättigung wiedergibt. (Trans. Faraday Soc. 18 318—26. London.) LIESEGANG.

Ernest Walter John Mardles, *Untersuchung über den reversiblen Übergang von Sol zu Gel in nichtwässrigen Systemen*. Teil I. *Die Änderung der Viscosität mit der Zeit während der Gelatinierung*. Auf Grund von Verss. mit Acetylcellulose in Benzylalkohol zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Viscositätswerts dieses Sols während der Gelatinierung von der Art der Viscositätsbestimmung. Von absol. Viscositätswerten kann also nicht gesprochen werden. Bei der Best. unter den günstigsten Bedingungen kann man die empir. Formel aufstellen: $\eta - \eta_0 = dek^k$, wobei η die scheinbare Viscosität des gelatinierenden Sols nach der Zeit t , wobei η_0 die ursprüngliche Viscosität des Sols, d , abhängig von η_0 , die Viscosität des ursprünglichen Sols, und k die Gelatinierungsgeschwindigkeit bedeutet. Die Temp., bei welcher $k = \text{Null}$ wird, wird als die maximale Gelatinierungstemp. angesehen,

da oberhalb derselben das Sol verhältnismäßig stabil ist, u. unterhalb derselben sich einzelne oder alle dispersen Teilchen zusammenballen, um eine Gallerte zu bilden. Die Beziehung zwischen der Gelatinierungstemp. u. der Konz. hat Ähnlichkeit mit derjenigen zwischen der Temp. u. der Sättigungskonz. bei Krystalloiden. (Trans. Faraday Soc. 18. 327—53.)

LIESEGANG.

Ernest Walter John Mardles, *Untersuchung über den reversiblen Übergang von Sol zu Gel in nichtwässrigen Systemen*. Teil II. *Viscositätsänderungen, verbunden mit dem Übergang von Gel zu Sol* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Übergang des mit Benzylalkohol bereiteten Acetylcellulose-Gels bei verschiedenen Temp. u. Konz. ins Sol nimmt die Viscosität zuerst stark ab. Dann wird die Geschwindigkeit der Änderung kleiner, bis ein konstanter Wert erreicht wird. Manchmal ist die Endviscosität abnorm, obgleich das System flüssig zu sein scheint. Das deutet darauf hin, daß dann noch Teile der ursprünglichen Gallerte darin vorhanden sind. Die minimale Temp., bei welcher ohne mechan. Behandlung eine vollständige Rückkehr zur ursprünglichen Viscosität des Sols stattfindet, wird als minimale Verflüssigungstemp. bezeichnet. Mechan. Behandlung beschleunigt die Verflüssigung in der gleichen Weise, wie sie die Gelatinierung verzögert. — Die Zeit, welche ein System braucht, um konstante Viscosität zu erreichen, hängt in hohem Maß ab von der früheren Behandlung u. vom Alter des Gels. (Trans. Faraday Soc. 18. 353—64. London.)

LIESEGANG.

Ernest Walter John Mardles, *Änderungen des Volumens und des Refraktionsindex, verbunden (a) mit der Bildung von Organosolen und Gelen; (b) dem reversiblen Übergang von Sol zu Gel*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Herst. von Solen u. Gelen von Acetylcellulose in Cyclohexanon oder Aceton ist die Volumänderung viel kleiner, als wie sie an Hydrosolen u. Hydrogelen von anderen Forschern gemessen worden ist. Im allgemeinen sind die Veränderungen am größten bei den niederen Konz., bei den besten Lösungsm. u. deren Mischungen, u. bei höheren Temp. — Der reversible Sol-Gel-Übergang ist mit einer kleinen Volumänderung verbunden, die sich mit der Zeit ähnlich wie die Tyndallzahl ändert. Jedenfalls bestehen enge Beziehungen zwischen diesen beiden. Auch die beim Übergang des Sols zum Gel zu beobachtende Refraktionsänderung steht zur vorigen in Beziehung. (Trans. Faraday Soc. 18. 365—77)

LIESEGANG.

K. A. Hofmann, *Über metallisierte Elektroden aus porösem Ton und die einfachste Form der Säure-Alkali-Kette*. Tränkt man poröse, mit Pt, Pd oder Ir metallisierte Tonrohre mit n. Säure oder Lauge u. läßt sie dann, von einer H_2 - oder O_2 -Atmosphäre umgeben, ca. 1 cm tief in den entgegengesetzt reagierenden Elektrolyten tauchen, so zeigen sie gegen eine im selben Elektrolyten stehende platinierete Platinnetz-Elektrode die EK. der Säure-Alkali-Kette bis zu 0,74 V. (LE BLANC fand bei voll-tändiger Trennung von Säure u. Alkali die EK. zu 0,76 V.), die sich je nach der Gasladung zu der EK. der Knallgaskette hinzuaddiert bzw. ihr entgegenwirkt, so daß man an dem Element H_2 - n. NaOH-platiniertes R hr. n. H_2SO_4 -Pt-netz-O, Gesamtspannungen bis zu 1,79 V. erhält. Die EK. steigt bei Stromentnahme durch einen großen äußeren Widerstand um 0,05 bis mehr als 0,1 V. an. Bei Tränkung des Rohres mit Säure erreicht die EK. ihr Maximum nach ca. 10 Tagen, bleibt bis zu 30 Tagen ziemlich konstant u. fällt dann langsam ab, bei Tränkung mit Lauge ist die maximale EK. nach wenigen Stdn. erreicht u. sinkt ziemlich schnell. Die elektromotor. wirksame Schicht muß die Oberfläche des Rohres außerhalb der Fl. sein. Benutzt man 2 metallisierte, mit Säure bzw. Lauge getränkte Rohre, so kann der Elektrolyt Neutralsalz sein. Theoret. Deutung der Erscheinung wird versucht, hauptsächlich unter Berücksichtigung der Schutzwrkg. der Neutralsalzsicht, die sich an der Rohroberfläche in der Fl. bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1456—63. Berlin, Techn. Hochsch.)

HERTER.

Gerhard C. Schmidt, *Über Passivität*. Vf. stellt als Resultat seiner Unters. folgende Hypothese auf: Ein Metall ist passiv, wenn es eine große Oberflächenspannung besitzt. Wird diese auf irgendeine Weise zerstört, sei es 1. durch Aufrauen, 2. auf chem. Wege dadurch, daß an irgendeiner Stelle die Oberfläche chem. angegriffen wird, oder 3. dadurch, daß man Gase aus seiner Oberfläche heraustreten läßt, wobei ebenfalls die Oberfläche zerrissen wird, so wird das Metall aktiv. Je nach der elektr. Ladung der Gase wirken diese verschieden, O_2 passiviert u. H_2 aktiviert.

Mit Maria König. Vermittelt einer besonderen dem Verf. von STAPENHORST (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 238; C. 1917. II. 351) nachgebildeten Apparat messen Vf. den Einfluß von H_2 u. O_2 auf das Potential von *Pt, Fe, Cr, Ni, Au* u. *Cu* in verschiedenen Salzsgg. Es zeigt sich, daß die WARBURGSche Theorie, welche die Änderung des Potentials, beim Vorbeileiten von H_2 u. O_2 an den Metallen, auf Konz.-Änderungen des Elektrolyten zurückführt, nicht bestätigt wird; dagegen sprechen die Verss. dafür, daß die in den Metallen gel. Gase, vermöge ihrer Lösungstension, die Potentialänderungen hervorrufen. Gleichzeitig erweist es sich, daß allein auf Grund von elektrometr. Messungen ein Schluß auf die Aktivität oder Passivität nicht gezogen werden darf, da das Potential im wesentlichen davon abhängt, ob das Gas sich in dem Metall löst oder nicht.

Mit A. Speidel. Unters. über den Einfluß des Schmirgels auf das Potential der Metalle führen Vf. zur Annahme, daß alle festen Körper eine Oberflächenspannung besitzen u. daß durch deren Beschaffenheit sich die Erscheinung der Aktivität u. Passivität erklären lassen. *Cr, Ni-Cr-Stahl, Mo, Ta* geben nach dem Schmirgeln ein sehr tiefes Potential; es dauert auch verhältnismäßig lange, bis sie wieder ihr normales erreichen. Bei *Ni, Cr, V* ist der Potentialsprung kleiner, sie erholen sich auch viel schneller. *Pt, Cu, Sb, Al* u. *Fe* zeigen nach dem Schmirgeln einen noch kleineren Potentialsprung, u. bei *Zn, Te, Mg, Cd, Sn* u. *Pb* ist er so klein, daß er kaum oder gar nicht zu beobachten ist. Die Anwesenheit von Gasen oder der Polarisation spielen bei diesen Erscheinungen keine Rolle. Es zeigt sich ein vollkommener Parallelismus zwischen der Größe des Abfalls u. der Langsamkeit, mit der ein Metall sich nach dem Schmirgeln wieder erholt, d. h. sein normales Potential annimmt, u. der Härte der Metalle.

Mit Antonie Meyer und Liesenfeld. Zur weiteren Bestätigung der oben gefundenen Resultate untersuchen Vf. ausführlich das Verh. von *Ni, Cr* u. *Fe*. — *Ni* ist passiv; es wird aktiv, wenn seine Oberfläche angegriffen wird. Dieses kann geschehen durch den Elektrolyten (z. B. H_2SO_4), oder durch die bei der Elektrolyse sich bildenden Stoffe (z. B. *Cl, Br, J*). Ferner kann *Ni* aktiv werden, wenn man aus seiner Oberfläche Gase austreten läßt, u. schließlich durch mech. Aufrauen. — Passives *Cr* wird durch mech. Zerstörung der Oberfläche aktiv; in HNO_3 bleibt es dagegen dauernd passiv. Läßt man ein derart aktiviertes *Cr* in verd. HCl oder H_2SO_4 , so bleibt es dauernd aktiv. Entfernt man es aus der Säure, so wird es nach einiger Zeit passiv, selbst wenn jede Spur von O_2 entfernt ist. Im Vakuum oder in N_2 erhitztes *Cr* ist aktiv. — Entwickelt man auf der einen Seite eines *Fe*-Blechtes H_2 , so aktiviert es die andere Seite. Ähnlich wirkt diffundierender O_2 . Auf diese Weise wird *Fe* sogar in einem Lösungsm., in dem es unl. ist, wie KNO_3 , aktiviert. Dies Ergebnis steht im schroffsten Widerspruch mit der Oxyd- oder Sauerstofflegierungstheorie. Neben der aktivierenden Wrkg. zeigt O_2 noch eine passivierende. *Fe* ist in Chromsäure, der eine Spur H_2SO_4 oder HCl zugesetzt ist, passiv. Durch diffundierenden H_2 wird es aktiv; genau ebenso wirkt Zerstörung der Oberfläche. — Zum Schluß weist Vf. noch darauf hin, daß in gasfreien u. in stickstoffhaltigen Elektrolyten das passive Potential

positiver ist als das aktive. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 105—54. Münster, Physikal. Inst.)

ULMANN.

Niels Bjerrum, *Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen*. Die Dissoziation einer zweibas. Säure verläuft nach den Gleichungen: $H_2S = HS^- + H^+$ u. $HS^- = S^{2-} + H^+$. An Stelle der Dissoziationskonstanten K_1 u. K_2 benutzt man oft vorteilhaft als Maß für die Stärke der Säure ihre negativen Logarithmen: die Dissoziationszahlen p_1 u. p_2 . Vergleicht man dieselben miteinander bei den n. Homologen der Oxalsäure, so findet man stets $p_1 < p_2$, woraus folgt, daß die Stärke einer Fettsäure durch Eintritt einer Carboxylgruppe erhöht, durch Einführung eines ionisierten Carboxyls herabgesetzt wird. Bei zweibas., symmetr. Säuren ist aus stat. Gründen zu erwarten, daß K_1 den Wert von K_2 4mal übertrifft, also daß $p_2 - p_1 = \log 4$. Das Maß für den gegenseitigen Einfluß der Ionisationsvorgänge der Carboxyle ist dann: $n = p_2 - p_1 - 0,60$ ($\log 4 = 0,60$). Weniger einfach ist es, bei zweibas. unsymmetr. Säuren n zu finden, hier muß ein besonderes Maß (g), welches durch das Faktorengesetz von OSTWALD zu berechnen ist, für die Verschiedenheit der Carboxyle eingeführt werden: $n = p_2 - p_1 \pm \log g$. An Beispielen zeigt Vf. daß n wesentlich durch den Abstand der Carboxyle bedingt wird. Es werden die n -Werte für H_2CO_3 , H_2PO_4 , H_2SO_4 , H_2S berechnet. Beim H_3O^+ -Ion zeigt sich, daß die Annahme der Gleichwertigkeit der 3 H-Atome nicht berechtigt ist. Ähnlich wie bei den zweibas. liegen die Verhältnisse bei den drei- u. höherbas. Säuren.

Die Beeinflussung der Ionisation eines H-Atoms durch die eines andern läßt sich durch die Annahme eines elektrostat. Einflusses begründen, welchen die, bei der Dissoziation frei gewordenen, negativen Ladungen auf die H^+ -Ionen ausüben. Bei mehrbas. Säuren mit nicht zu nahe stehenden Carboxylgruppen vermag diese Theorie die gesamte Wrkg. zu erklären. Letztere wird indessen größer, als zu erwarten ist, wenn die ionisierten H-Atome nahe beieinander liegen, hier muß eine besondere Wrkg., verursacht durch die Atomkette, angenommen werden. — Rührt der Wert für n ausschließlich von der elektrostat. Beeinflussung her, u. legt man den Berechnungen die DE. des $H_2O = 80$ zugrunde, so läßt sich eine Formel ableiten: $n = 3,1/r \cdot 10^8$, welche den Abstand r zwischen dem dissoziierten H-Atom u. der bereits vorliegenden negativen Ladung zu berechnen gestattet. Das Entfernen eines H^+ -Ions von einem Carboxyl ruft Elektronenverschiebungen von derartiger Größe hervor, daß die Bindung derselben bei weitem nicht ausschließlich elektrostat. Natur sein kann, es muß mit dieser Bindung eine bedeutende Deformation des Carboxyls verknüpft sein. — Für *Phenolphthalein* findet Vf. n höher (1,0), als den Messungen von ROSENSTEIN (0,61) (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1117; C. 1912. II. 2093) entspricht, was durch Umlagerungserscheinungen erklärt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 219—42. Kopenhagen, Tierärztl. u. Landw. Hochsch.)

ULMANN.

H. Ley (teilweise mit H. Diekmann), *Über die Wanderungsgeschwindigkeiten isomerer Ionen*. I. Vf. stellt eine Reihe von Beziehungen zwischen den Ionenbeweglichkeiten organ. Ionen u. ihrer Konst. auf, die teilweise unter Berücksichtigung des Bewegungsmechanismus u. des Ionenvol. erklärt werden. In den homologen Reihen der Anionen nehmen die Beweglichkeiten ab, u. zwar werden die Dekremente für die CH_2 -Gruppe mit wachsender C-Zahl kleiner. Es bestätigt sich, daß isomere Anionen gleiche Beweglichkeiten besitzen, mit Ausnahme der isomeren Oxybenzoesäuren u. deren Homologen. Die hier auftretenden, zum Teil erheblichen Unterschiede in den Ionenbeweglichkeiten der o- u. p-substituierten Anionen (untersucht bei den o- u. p-Oxybenzoesäuren u. deren Homologen wie auch bei der o- u. p-Phenolsulfonsäure) lassen sich durch Verschiedenheit in der Hydratation, verbunden mit Volumenänderung, erklären, welche vielleicht durch sterische Hinderung

begründet ist. Einen gewissen Hinweis für die Verschiedenheit, hinsichtlich der von den isomeren Ionen gebundenen Wassermoleküle, kann man in der Zus. der Säuren u. Salze dieser Reihe erblicken; die o-Verbb. krystallisieren wasserfrei, oder ihre Salze sind wasserärmer als die der p-Reihe. Ferner weisen auch die Beziehungen zwischen Ionenbeweglichkeit u. innerer Reibung auf Verschiedenheiten im Hydratationszustande hin. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 161—77. Münster, Univ.) ULMANN.

S. C. Lind, *Die Elektrochemie der Gase*. Der gegenwärtige Zustand der elektrochem. Wrkg. in Gasen wird diskutiert u. mit der Elektrolyse verglichen. Als Ergebnis kinet. Unterss. der Gasrkk. unter ionisierenden Bedingungen (Einw. von α -Strahlen) stellt Vf. drei neue Prinzipien auf: 1. Freie Ionen beschleunigen die chem. Wrkgg. von Gasen nur dann, wenn ein Gas zugegen ist, welches durch die Aufnahme der freien Elektronen ein negatives Ion zu bilden vermag. 2. Gasionen haben das Bestreben, dadurch daß sie sich an elektr. neutrale Molekeln anlagern, geladene Komplexe zu bilden, welche die Zwischenverbb. der chem. Rkk. bilden. 3. Aktivierter Molekeln oder Atome wirken aufeinander nicht ein, sondern reagieren mit den nicht aktivierten Molekeln. Eingehender betrachtet wird vom Standpunkt der Kinetik der α -Strahlen die Zers. von CO u. von CO₂, die Red. von CO₂ durch H₂, sowie die Synthese des CO, aus CO u. O, u. des W. aus H₂ u. O₂. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 61—69. Sep. Washington [D. C.], Bureau of Mines.) BÖTTGER.

L. T. Jones und W. C. Pomeroy, *Prüfung der Ausdrücke für die longitudinalen und transversale Masse des Elektrons*. Alle früheren Messungen beziehen sich lediglich auf Prüfung der Abhängigkeit der transversalen M. von der Geschwindigkeit. Die Elektronen bewegen sich in einem hohen Vakuum. In der Entladungsröhre erfährt jedes Elektron eine Beschleunigung längs der Achse der Röhre, in welcher sich eine erhitzte kreisförmige Kathode u. eine größere ebenfalls kreisförmige Anode mit horizontaler Verbindungslinie gegenüberstehen. Hinter der Anode folgt eine schmale röhrenförmige Öffnung in Richtung genannter Verb.-Linie, welche den Elektronenstrahl räumlich zusammenhält. Die Röhre endet halbwegs zwischen 2. horizontalen Messingplatten. Zwischen Kathode u. Anode wird mittels eines Transformators ein hohes Wechselpotential aufrecht erhalten, u. ein kleiner Bruchteil dieses Entladungspotentials wird zwischen den Messingplatten abgezweigt. Das elektrostat. Feld zwischen ihnen ist so variabel u. in Phase mit dem Entladungspotential. Verzerrung des Feldes wird dadurch vermieden, daß das Anodenpotential zwischen den Plattenpotentialen liegt. In der Entladungskammer, d. h. zwischen Kathode u. Anode, erfährt jedes Elektron eine Beschleunigung längs der Röhrenachse. Nach Eintritt in den Raum zwischen den Platten, d. h. die in Ablenkungskammer, wird es durch das elektr. Feld zwischen den Platten abwärts beschleunigt. Die gesamte Dauer der Bewegung eines Elektrons ist klein gegen die Periode des Wechselstroms. Ein konstantes, mit dem elektrostat. kollineares Magnetfeld lenkt den Elektronenstrahl seitlich von der Verb.-Linie zwischen Anode u. Kathode ab. Der Elektronenstrahl hinterläßt seine Spur auf einer photograph. Schicht, die auf der unteren Messingplatte aufliegt. Die beiden möglichen Richtungen des Magnetfeldes geben zwei Kurven, deren einzelne Punkte verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten entsprechen. Die Form dieser Kurven wird mit der nach den einzelnen Theorien zu erwartenden verglichen, u. zwar derjenigen von LORENTZ-EINSTEIN (Relativitätstheorie), einer Modifikation dieser Theorie nach WALKER u. der ABRAHAMschen Theorie des starren kugelförmigen Elektrons. Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen Theorien ergeben die Verss. nicht. (Philos. Magazine [6] 45. 760—68. Univ. Californien.) BYE.

Carl Ramsauer, *Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen*. II. (I. vgl. Ann. der Physik [4] 66. 546; C. 1922. I. 1313.) Die

l. c. ausgeführten Verss. werden auf Kr u. Xe ausgedehnt. Für alle Edelgase haben die Kurven (Wirkungsquerschnitt-Elektronengeschwindigkeit) 1. einen ansteigenden Ast: bei der 0,75 Volt entsprechenden Geschwindigkeit beträgt der Wirkungsquerschnitt ca. $\frac{1}{7}$ des gaskinet. u. wächst rasch bis zum 2. Maximum, wo er 4–5 mal größer als der gaskinet. ist; das Maximum liegt bei 132 Volt im Falle von Ar, 11,3 Volt bei Kr, 6,4 Volt bei Xe. 3 Vom Maximum bis 36 Volt nimmt der Wirkungsquerschnitt ab; die Kurve für Xe liegt oberhalb der für Kr, die über der Ar-Kurve verläuft. Bei noch höheren Spannungen (bis 100 Volt) tritt ein Ansteigen des Wirkungsquerschnittes mit dem benutzten Gasdruck hervor u. zwar um so schärfer, je größer das Gasmol. ist. (Ann. der Physik [4] 72. 345–52. Danzig.) BYK.

C. G. Barkla und Rhoda R. C. Sale, *Bemerkungen zur Streuung von X-Strahlen und über I-Strahlen*. BARKLA u. DUNLOP (Philos. Magazine [6] 31. 52; C. 1916. I. 730) hatten die Änderung der Zerstreuung mit der Wellenlänge nicht absol., sondern bezogen auf Al als Normalsubstanz angegeben, weil bei dieser die Veränderlichkeit nur gering ist. Das Ziel der jetzigen Unters. ist Übergang zu absol. Messungen der Zerstreuung u. erhöhte Genauigkeit der Resultate. Dabei ergab sich zugleich die Möglichkeit zur Prüfung theoret. Vorstellungen. Anscheinende Diskontinuitäten in den Absorptionskurven von Cu u. Al haben die Vermutung der Emission von I-Strahlen nahe gelegt. Trägt man die gegen Al gemessene relative Streuung gegen den Absorptionskoeffizienten auf, so zeigt sich eine Unregelmäßigkeit der Kurve im gleichen Wellenlängengebiet, in dem die Unregelmäßigkeiten der Absorption gefunden werden. Als Material dienten außer Cu u. Al für die Unters. die leichten Elemente O, C u. H in Gestalt von Filtrierpapier. Da die ursprünglich benutzten homogenen Röntgenstrahlen nicht intensiv genug waren, wurden direkte Primärstrahlen der Röntgenröhre verwandt u. die Änderungen der Wellenlänge durch Variation des Gasdrucks in der Röhre, des Röhrenpotentials u. Filtrieren der Strahlung erhalten. Schichten der zu untersuchenden Substanzen wurden unter 45° gegen die Strahlrichtung orientiert. Gemessen wurde die zerstreute Intensität senkrecht zum Primärstrahl. Da bei den höheratomigen Substanzen der Effekt kleiner ist, so wurde hier mit empfindlicheren Elektroskopen mit SO_2 -Füllung gemessen. Für Papier wird das Verhältnis der Intensitäten der zerstreuten u. ursprünglichen Strahlung gegen die Absorbierbarkeit der Strahlung graph. aufgetragen. Die Kurve zeigt keinerlei Andeutung für die Emission einer charakterist. Strahlung seitens des Papiers. Die Verss. an Cu u. Al geben ebenfalls keinen Anhalt für die Emission einer Strahlung von höherer Frequenz als die K-Strahlung, als welche die I-Strahlung anzusprechen sein würde. Die Veränderlichkeit der Streuung mit der Wellenlänge nimmt von C, H, O über Al zu Cu zu. Es wurden ferner Verss. über die relative Intensität der von verschiedenen Substanzen zerstreuten Strahlen angestellt. Als Vergleichssubstanz wurde diesmal nicht Al, sondern Papier gewählt, das sich wegen seiner geringeren Wellenlängeabhängigkeit besser zu Vergleichszwecken eignet. Die Schichtdicken der zu vergleichenden Substanzen wurden so gewählt, daß sie den gleichen Betrag primärer Strahlung absorbierten. Das Verhältnis der zerstreuten Intensitäten bei Cu u. Al war etwa 1,87. Bei Papier ist über einen großen Wellenlängengebiet hin das Durchdringungsvermögen der zerstreuten u. der primären Strahlung das gleiche. Doch gilt dies wohl nicht für alle Wellenlängen. Die Gesamtheit der Verss. lassen sich nicht mit Hilfe der einfachen Vorstellungen über Zerstreuung, Fluorescenz u. Absorption erklären, u. weitere Verss. in dieser Richtung sind daher im Gang. (Philos. Magazine [6] 45. 737–50. Edinburgh, Univ.) BYK.

J. R. Clarke, *Die Fluorescenz und Färbung von Glas infolge der Wirkung von β -Strahlen*. Die 3 vom Vf. hauptsächlich untersuchten Glassorten entsprachen der Zus.: 1,5 Na_2O , 0,5 CaO , 6 SiO_2 ; 1,4 Na_2O , 0,6 CaO , 6 SiO_2 ; 1,2 Na_2O , 0,8 CaO ,

6 SiO₂. Sie wurden der Wrkg. von Radiumemanation ausgesetzt, bis sie dunkelbraun geworden waren u. aufhörten zu fluorescieren. Die so veränderten Glasstücke, auf 110° erhitzt, fluorescierten sofort, u. die Zeit, während deren die Fluorescenz andauerte, wurde beobachtet. Beim Aufhören der Fluorescenz waren die Gläser entfärbt. Die Intensität der Fluorescenz war nahezu proportional der Zeit, während deren sie dauerte. Nach Extrapolation ist anzunehmen, daß zwischen 500° u. 600° die Entfärbung prakt. momentan eintreten würde. Die Entfärbung scheint mit einer Zustandsänderung verbunden zu sein, zu der die Färbung als umgekehrter Prozeß zugeordnet ist. Da beide mit Fluorescenz verbunden sind, so scheint dies eine Begleiterscheinung des erwähnten Vorganges unabhängig von dessen Richtung zu sein. Im ganzen kamen 19 Glassorten zur Unters., von denen 14 braun u. die übrigen purpurn gefärbt wurden. Dies hängt mit einem Gehalt an Mn zusammen. (Philos. Magazine [6] 45. 735–36. Sheffield, Univ.)

BYK.

Clyde W. Mason, *Strukturfarben in Federn*. I. Ausführlichere Darlegung eines Teiles der Ausführungen von BANCROFT (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 898; C. 1923. I. 1384). (Journ. Physical Chem. 27. 201–51. Cornell-Univ.)

REGLIN.

Richard Gans, *Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten*. Es wird eine statist. Theorie des Tyndalleffektes entwickelt, die den Extinktionskoeffizienten u. den Depolarisationsgrad (vgl. Ann. der Physik [4] 65. 97; C. 1921. III. 810) durch den Brechungsexponenten u. die Kerrkonstante ausdrücken läßt. Die Prüfung der Theorie wird an C₆H₆, CS₂, W., Rohrzucker- u. NaCl-Lsgg. vorgenommen. Die Fil. wurden im Vakuum dest. bezw. „ultrafiltriert“ (vgl. Physikal. Ztschr. 24. 65; C. 1923. I. 1206). Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit denen von MARTIN u. LEHRMAN (Journ. Physical Chem. 26. 75; C. 1922. I. 1161) u. mit der Theorie überein; stärkere Zuckerlsgg. zeigen indes ein abweichendes Verh. Orientierende Verss. wurden auch mit MgSO₄, Ba(NO₃)₂, HgCl₂ u. LiCl-Lsgg. angestellt, wobei ein Depolarisationsgrad derselben Größenordnung wie bei Zucker oder W. gefunden wurde. Das Tyndallphänomen existiert also in reinen Fil. u. echten Lsgg. u. kann als Kennzeichen kolloidaler Lsgg. nicht dienen. (Ztschr. f. Physik 17. 353–97. La Plata.)

BIKERMAN.

H. A. Wilson, *Elektrizität in Flammen*. Überblick über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die Leitung der Elektrizität in Flammen nebst ausführlicher Literaturübersicht. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 51–60. Sep. Houston [Texas], Rice Inst.)

BÖTTGER.

W. G. Duffield, *Die Reaktion auf die Verdampfung einer Flüssigkeit und auf die Emission von Dämpfen aus schmalen Öffnungen*. (Vgl. DUFFIELD, BURNHAM u. DAVIS, Proc. Royal Soc. London Serie A 97. 326; C. 1920. III. 612.) Die Beobachtungen über den Druck auf die Pole metall. Bögen veranlaßte eine Unters. darüber, ob bei der Verdampfung oder beim Kochen an freier Luft eine merkliche mechan. Rk. auf die Oberfläche statt hat, von der die Moleküle ausgehen. Als Materialien wurden W. u. Ä. benutzt, bei denen keine Rk. bei Verdampfung an freier Luft beobachtet wurde. Nach den Vorstellungen der kinet. Gastheorie über die Eigengeschwindigkeit der Moleküle sollte man annehmen, daß eine Kraft von der Größenordnung von 2g als Rk. auftreten sollte. Das wäre ein recht grober Effekt, dessen Ausbleiben eine besondere Erklärung erfordert. Eine sd. Fl. gibt Dampf im wesentlichen nicht durch Zerplatzen der Blasen ab, sondern infolge Durchganges von Substanz durch die Oberfläche der Blasen, nachdem diese zur Oberfläche des Fl.-Gefäßes aufgestiegen sind. Dadurch werden Verdampfung u. Sieden in eine sehr nahe Verb. zueinander gebracht. Der gesuchte Effekt blieb aus beim Verdampfen bezw. Kochen der Fl. auf der Schale einer Wage. Als Erklärungs-möglichkeiten für das Ausbleiben der vermuteten Rk. diskutiert Vf. diejenige, daß unsere Vorstellungen von dem Bewegungszustande der Moleküle des austretenden

Dampfes falsch sind oder daß eine Kompensation des Rückstoßes der austretenden Moleküle durch Wechselwrkg. mit den Molekülen der Luft bezw. des vorher verdampften Materials stattfindet. Der Vers. zeigt, daß der Rückstoß im Vakuum stark, in Luft dagegen unmerklich ist, woraus auf die Richtigkeit der zweiten Alternative geschlossen wird. Bei theoret. Diskussion der Art der Molekularbewegung darf nicht die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung angesetzt werden, weil die Bewegung senkrecht zur Oberfläche überwiegt. Der ausströmende Dampf darf ferner nicht als gesätt. betrachtet werden, wie der Vergleich der Anzahl Moleküle zeigt, die die Flächeneinheit in einem gesätt. Dampf kreuzen mit der Anzahl von solchen, die durch die Fl.-Oberfläche bei lebhaftem Sieden hindurchtreten. Das Verhältnis ist etwa 5000:1. Die Moleküle des Außenraumes würden, wenn in Ruhe, die Rk. nicht verhindern können. Aber die bewegten Außenmoleküle müßten Bewegungsmoment auf die Fl.-Oberfläche übertragen, das dem gewöhnlichen Gasdruck entspricht. Sie werden aber durch die austretenden Moleküle, mit denen sie zusammenstoßen, hieran gehindert. Dieser Druckverlust des äußeren Mediums soll gerade die Rk. der austretenden Moleküle kompensieren. Dies ist jedoch nur solange der Fall, als die Anzahl der Moleküle des Außenraumes die austretenden weit übertrifft. Ist das nicht mehr der Fall, so tritt die Rk. allmählich hervor u. erreicht ihren Maximalwert im Vakuum. — Vermehrung der austretenden Moleküle läßt sich dadurch erreichen, daß man den Dampf durch schmale Öffnungen entweichen läßt. Der Rückstoß wurde unter diesen Umständen in einer Anordnung beobachtet, die dem Segner'schen Wasserrad entspricht; sie lieferte ein Rotationsmoment. Verdoppelung der Anzahl der Öffnungen für die Emission des Dampfes setzt die Rk. auf die Hälfte herab. Die Abhängigkeit der Größe der Rk. von der Menge des entweichenden Dampfes wird experimentell festgestellt u. nach der Theorie des Vfs. diskutiert, wobei gute Übereinstimmung gefunden wird. Dabei wird ein Gebiet von einer Rk. von 6 Dynen an bis zu einer solchen von 10^6 Dynen durch die Theorie umfaßt. Vf. leitet ab, daß ein Entweichen von 15 g Substanz per qcm u. Sek. erfolgen kann, ohne daß eine den Atmosphärendruck überschreitende Rk. eintritt. Die Bedingung ist ident. mit derjenigen, daß zweimal so viel Moleküle durch die Oberfläche entweichen als normalerweise darauf auftreten würden. Diese Bedingung läßt sich zwar nicht direkt, aber doch wenigstens indirekt experimentell prüfen u. bestätigen. Bei einem Druck im Siedegefaß von 20 Pfund pro Quadratzoll wird die Verdampfungsgeschwindigkeit vom Außendruck unabhängig. Dieser theoret. Befund ist mit der experimentellen Tatsache in Übereinstimmung, daß diese Unabhängigkeit eintritt, sobald der äußere Druck weniger als die Hälfte des inneren Druckes ist. Vom Standpunkt seiner Theorie betrachtet Vf. nun im einzelnen die Vorgänge bei der Verdampfung ohne Sieden, speziell über dem Hg in einer Barometerröhre. Außer W. u. Ä. wurden noch Verss. mit CCl_4 u. A. angestellt. (Philos. Magazine [6] 45. 641—88 Reading Univ. College.)

BYX.

Duffield, *Die Reaktion auf die Verdampfung einer Flüssigkeit und das Entweichen von Dämpfen aus schmalen Öffnungen.* Zusatz zu obiger Arbeit (vorst. Ref.). Über die Menge der aus einer Fl. entweichenden Dampfmoleküle lassen sich Angaben aus Versuchsreihen über den Mechanismus des elektr. Funkens gewinnen. Die Geschwindigkeiten, mit denen die Dampfmoleküle entweichen, werden mit denjenigen der therm. Molekularbewegung tabellar. zusammengestellt. Wahrscheinlich werden aus einer sd. Fl. die Moleküle mit ihrer molekularen Geschwindigkeit emittiert. (Philos. Magazine [6] 45. 1104.)

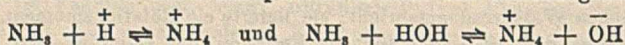
BYX.

B. Anorganische Chemie.

Max Trautz und Walter Stäckel, *Über den Zerfall des Chlors in die Atome.* Mittels einer im Original mit Figuren erläuterten Versuchsanordnung, bei der die

Hauptschwierigkeit im Fehlen einer geeigneten Manometerfl. lag, welche letztere durch Einschalten von N_2 zwischen das Cl_2 u. das Hg-Manometer ersetzt wurde, fanden Vf. als Zerfallsgrade des Cl_2 bei $1200^\circ: 1,50\%$ ($\pm 0,20$); bei $1240^\circ: 2,10\%$ ($\pm 0,12$) u. bei $1280^\circ: 3,05\%$. Genaue Unters. des Absorptionsspektrums des Cl_2 ergab als rote Grenze des kontinuierlichen Absorptionsstreifens $390-420 \mu\mu$, der nach der TRAUTZschen Ungefährbeziehung (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 102. 118; C. 1918 I. 991) $q^\circ = Ah\nu$ ($q^\circ =$ Aktivierungswärme, hier = Zerfallswärme) eine Zerfallswärme von $67500-73000$ cal. entspricht. Es errechnen sich für die Zerfallswärme des Cl_2 : aus dem Temp.-Koeffizienten 71000 ± 3000 cal; aus dem Absolutwert derselbe Betrag wie auch aus den Dampfdichtemessungen von V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1426. [1879] u. V. MEYER u. ZÜBLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 399. [1880]). Vf. suchen dann das Molarwärmedoppelintegral für den Zerfall von Brom u. Jod zu berechnen u. finden weiterhin, daß außer bei H, die heute bekannten oder angenommenen Zerfallswärmen zweiatomiger Elemente in Atome der Wurzel aus dem Mol.-Gew. umgekehrt proportional sind: $Q^\circ = 578 \times 10^6 \sqrt{M}$ cal. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 81-131. 123. 276. 1922. Heidelberg, Univ.) BEHRLE.

R. M. Caven, *Die Basizität von Ammoniak und ähnlichen Basen*. Die Ausführungen von LOWRY (Chemistry and Ind. 42. 43; C. 1923. III. 1388) über die Begriffsbest. einer Base als einen Acceptor für H^+ nach den Gleichungen:



werden vom Vf. aufgenommen u. an den Beziehungen zwischen NH_3 u. Ammoniumsalzen, zwischen NH_3 u. seinen Alkylabkömmlingen (Ammoniumbasen), sowie an den bei den Phosphonium-, Sulfonium- u. Jodoniumbasen vorliegenden Verhältnissen weiter entwickelt. (Chemistry and Ind. 42. 164-66.) RÜHLE.

T. S. Moore, *Das Bestehen von Ammoniumhydroxyd in Lösung*. Die Beweise, die CAVEN (vorst. Ref.) dafür erbringt, daß NH_4OH in Lsg. nur in ganz geringer Menge vorkommt u. in der Hauptsache dissoziiert ist, sind schwach begründet; in der Tat sind in einer $1/100$ -n. Lsg. etwa 51% des NH_3 als NH_4OH zugegen, etwa 45% als NH_3 oder nicht ionisierbares Hydrat u. etwa 4% als NH_4 -Ion. NH_4OH ist eine schwache Base. (Chemistry and Ind. 42. 343. Surrey) RÜHLE.

R. M. Caven, *Das Bestehen von Ammoniumhydroxyd in Lösung*. Gegenüber der Kritik von MOORE (vorst. Ref.) hält Vf. seine Anschauungen über den Bindungszustand von NH_3 in Lsg. aufrecht. (Chemistry and Ind. 42. 448-49. Glasgow.) RÜHLE.

A. Kiss, *Über den Lichtzerfall des Nitrosylchlorids*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 112; C. 1923. I. 1305.) Die Zers. des $NOCl$ kann monomolekular verlaufen: $NOCl = NO + Cl$; $Cl + Cl = Cl_2$, oder bimolekular: $2NOCl = 2NO + Cl_2$. Vf. zeigt, daß die Rk. beim Bestrahlen mit weißem Licht monomolekular ist. Die Geschwindigkeit der B. von $NOCl$ bleibt bei der Bestrahlung konstant. Bei größerem Cl_2 -Überschuß wird die Zers. besonders am Ende der Rk. stark verlangsamt, diese Tatsache kann jedoch noch nicht gedeutet werden. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten ist zwischen 0 u. 78° gleich 1 . — Bzgl. zahlreicher Tabellen der Meßdaten sei auf das Original verwiesen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 665-74. Leiden, Univ.) JOSEPHY.

Karl B. McEachron, *Die Erzeugung von Oxyden des Stickstoffs und von Ozon durch Hochspannungsentladungen*. Es wird über die Ergebnisse der Prüfung einer Anzahl verschiedener Entladungsröhren berichtet, bei der die Wrkg. der Glimmlicht- u. der Funkenentladung gemeinsam (oder von einander getrennt) auf ein abgeschlossenes Luftvol. oder auf strömende Luft von verschiedener Strömungsgeschwindigkeit untersucht wurde. Wie die Verss. ergaben, übt die Vorgeschichte

des Gases in bezug auf seine elektr. Beeinflussung einen bemerkenswerten Einfluß auf den Charakter der Entladung u. die entstehenden Prodd. aus. So ändern Spuren der bei vorübergehenden Entladungen in einer kleinen Siemensröhre erzeugten Prodd. den Charakter der Entladung u. verringern die Menge der absorbierbaren Prodd. Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit erhöht die Ausbeute an Oxyden des Stickstoffs u. an Ozon bis zu einem Maximalwert. Hinsichtlich des Einflusses des Druckes wurde gefunden, daß mit seiner Vergrößerung die Ozonausbeuten wachsen, bis der Druck etwa eine Atmosphäre beträgt. Bei höheren Drucken nehmen die Ausbeuten im allgemeinen ab. In Röhren mit Funkenentladung nimmt innerhalb der untersuchten Grenzen die Ausbeute an HNO_3 mit wachsendem Druck zu, in Röhren ohne Funkenentladung dagegen ab. Die Coronaentladung begünstigt in der Luft die B. von O_3 , während sich bei der Funkenentladung mehr Oxyde des Stickstoffs bilden. Eine Ausnahme bildet z. B. die Siemensröhre, in der zeitweilig die Ausbeute an N_2O_5 ziemlich groß ist, obwohl keine Funkenentladung stattfindet. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 71–84. Sep. Pittsfield [Mass] General Electric Co.) BÖTTGER.

Shinkichi Horiba, *Bestimmung des Dampfdruckes von metallischem Arsen*. Vf. mißt vermittelt eines, von SMITS u. BOKHORST (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 91. 249; C. 1916. II. 167) bei der Unters. von P angewandten Verf. den Dampfdruck des grauen As: $Q/4,571 = 7357$, $C = 8,279$ u. seiner fl. Phase: $Q/4,571 = 2450$, $C = 3,80$. Aus den gefundenen Werten werden berechnet: mol. Sublimationswärme = 33,6 cal., mol. Verdampfungswärme = 11,2 cal., mol. Schmelzwärme = 22,4 cal. Der F. konnte nicht direkt gemessen werden, er lag bei einem Druck von 35,8 Atm.; die Extrapolation der Druckkurven ergab: $F. = 817 - 818^\circ$. — Gleiche Messungen an der schwarzen Form des As fuhrten, wegen Umwandlung in graues As, zu keinem Resultat. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 295–302. Amsterdam.) ULMANN.

Genshichi Asahara, *Über die Natur des Graphits und amorphen Kohlenstoffs*. An 34 verschiedenen C-Arten wird mittels Röntgenanalyse die Identität von amorphem C u. Graphit nachgewiesen. Die Schwierigkeit bezw. Unmöglichkeit, Graphit u. amorphes C durch chem. Methoden zu unterscheiden, wird erörtert. Die graphit. Struktur einiger C-Arten, aus Gasen oder Dämpfen einfacher Zus. erhalten, wird nachgewiesen. Die bei Interferenzbildern auftretenden radialen Streifen gewisser Graphitformen ergeben Beziehungen zur Orientierung kleiner Krystalle. (Japan. Journ. of. Chem. 1. 35–41. 1922. Tokyo, Sep.) REGLIN.

Alfred Stock, Paul Stiebeler und Friedrich Zeidler, *Siliciumwasserstoffe*. XVI. *Die höheren Siliciumhydride* (XV. vgl. STOCK u. STIEBELER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1087; C. 1923. III. 11.) Die physikal. Daten von Si_2H_6 u. Si_4H_{10} (s. STOCK u. SOMIESKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 111; C. 1916. I. 280) wurden an größeren Substanzmengen nachgeprüft; sie erfahren nur geringfügige Änderungen. Aus der Tensiongleichung ergab sich der Kp_{-70} von Si_4H_{10} zu 109° . Eine noch schwerer flüchtige Fraktion (0° -Tension ca. 2 mm) bestand zur einen Hälfte aus Si_5H_{12} u. zur anderen aus Si_6H_{14} . Aus den Tensionsmessungen ging hervor, daß die Verbb. in mehreren isomeren Formen vorhanden waren, während bei Si_4H_{10} nur eine Form vorlag. Si_2H_6 ist ziemlich beständig, Si_4H_{10} zers. sich langsam, Si_5H_{12} u. Si_6H_{14} sind noch unbeständiger. Belichtung wirkte beschleunigend auf die Zers. Bei ihrer Zers. entstanden niedere „gesättigte“ Hydride u. gelbe, nicht flüchtige feste Körper. Eine Fraktion des Hydridgemisches, die ursprünglich wahrscheinlich ziemlich reines Si_6H_{14} gewesen war, hatte bei der Unters. nach mehreren Monaten Stehen im Tageslicht ungefähr die Zus. des aus „Magnesiumsilicid“ u. Säure entstehenden Gasmisches, enthielt aber außerdem den erwähnten festen Rückstand. Dessen Unters. (experimentell bearbeitet von Wolfhart Siecke) zeigte, daß er aus

„ungesätt“ Hydriden bestand, von Bruttoformeln, die je nach dem Alter zwischen $\text{SiH}_{1,11}$ u. $\text{SiH}_{1,12}$ schwankten. Die Zus. strebte also etwa der Grenzformel $[\text{SiH}]_x$ zu. Br wirkte teils unter B. „gesätt.“ flüchtiger Bromide, teils machte es H frei nach der Formel $\cdot\text{H} + \text{Br} = \cdot\text{Br} + \text{H}$. Es wurde kein HBr gebildet. Bei der Hydrolyse des festen bromhaltigen Rückstandes wurde viel weniger H entwickelt, als berechnet. Die Differenz ließ sich nur durch die Annahme der B. von „Hyposilicat“ mit „ungesätt.“ oder noch an H gebundenem Si erklären; das Vork. solcher Verb. in wss.-alkal. Lsg. ist allerdings bisher nicht bekannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1695—1705. Kaiser-WILHELM Inst f. Chem.)

HERTER.

James H. Walton und Graf L. Whitford, *Wasserstoffhexasulfid und die Löslichkeit des Schwefels in den Wasserstoffpersulfiden*. Die Verb. H_2S_6 u. H_2S_8 lösen S leicht; sind diese beiden Fl. bei einer gegebenen Temp. an S gesätt., so haben die beiden resultierenden Lösungsphasen dieselbe Zus. — Die Löslichkeitskurve des Schwefels in H_2S_6 wird innerhalb der Tempp. von $-34,71$ bis $+55,3^\circ$ bestimmt. — Die Existenz einer unter $-1,45^\circ$ beständigen Verb. H_2S_6 wird nachgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 601—6. Univ. Wisconsin.)

REGLIN.

M. Centnerszwer, *Der Einfluß der Geschwindigkeit des Rührens auf die Auflösung von Magnesium in Säuren*. Vf. führt seine Unterss. in der gleichen Weise wie beim Zn aus (vgl. CENTNERSZWER u. SACHS, Ztschr. f. physik. Ch. 87. 692; C. 1914. II. 609). Die Reaktionskonstante wächst proportional der Drehgeschwindigkeit der Mg-Platte. Es besteht die Beziehung $K = K_0 + A R$, wobei K_0 die Reaktionskonstante für eine ruhende Metalplatte, R = Rotationsgeschwindigkeit, A eine Konstante, die von den Reaktionsbedingungen abhängt, ist. Für Mg wurde $K_0 = 3060$, $A = 18,4$ gefunden. Der Drehsinn des Rührers in bezug auf die Platte ist ohne Einfluß auf die Reaktionskonstante, aber die Auflösung findet schneller statt, wenn sowohl die Platte als auch die Fl. in Bewegung ist, als wenn die Platte ruht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 579—584. Riga, Univ.)

JOSEPHY.

F. S. Williamson, *Basisches Aluminiumsulfat*. 2—4 Mole KOH geben mit 1 Mol $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ einen Nd. konstanter Zus. von der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_4 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$. Bei gewöhnlicher Temp. verliert dieses Salz über konz. H_2SO_4 weniger als 10% seines W., jedoch praktisch alles beim Erhitzen auf 150° ; es ist kein reversibles Hydrat, da es bei niederen Tempp. etwa $\frac{1}{2}$ an Krystallw. wieder aufnimmt. (Journ. Physical Chem. 27. 284—89. Cornell Univ.)

REGLIN.

M. A. Hunter und A. Jones, *Die Reduktion einiger seltener Metallchloride durch Natrium*. Es wurde versucht, gleich dem wasserfreien TiCl_4 auch die Chloride vom Be, Cr, U, V u. Zr durch metall. Na zu reduzieren. Dies gelang bei den Chloriden des Be, Cr u. Zr, die im metall. Zustand in einer mehr oder weniger körnigen Form erhalten wurden. U u. V entstanden dagegen als Pulver in wechselnden Reinheitsgraden. Die Hauptschwierigkeit liegt weniger in der Einw. des Na selbst als vielmehr darin, daß es schwer ist, die nötigen Mengen der Chloride darzustellen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 35—41. Sep. Rensselaer polytechn. Inst.)

BÖTTGER.

Josef Holluta, *Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen*. V. *Der Reaktionsmechanismus der Manganatreduktion und seine Abhängigkeit von der Alkalität*. (IV. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 102. 276; C. 1923. I. 294) Vf. findet, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten bei geringer Hydroxylionenkonz. sich umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der letzteren ändern. Eine Anwendung der in Mitt. IV. entwickelten Anschauung über die Natur der Oxydationswirkung des Permanganates u. Manganates auf diesen Fall ergab, daß die Größe des Einflusses der Hydroxylionen auf die Geschwindigkeitskonstante u. auf den Druck des vom Manganat abgespaltenen O_2 miteinander in der von der Theorie geforderten Beziehung stehen. Es ist

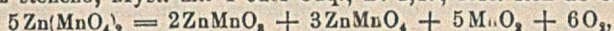
wahrscheinlich, daß als Endprod. der Manganatred. bei höherer Hydroxylionenkonz. hydrat. Verbb. des MnO_2 entstehen, welche salzartigen Charakter tragen. Vf. weist auf die Bedeutung der Absorptionsfähigkeit der entstehenden Ndd. für den Verlauf der Rk. hin u. stellt fest, daß eine weitere Red. des Mn (IV.) in manchen Fällen eintritt, die den n. Verlauf der Rk. dann stört, wenn ihre Geschwindigkeit sehr gering ist. Der bei niedriger Hydroxylionenkonz. festgestellte verzögernde Einfluß der letzteren wird bei hoher Alkalität durch eine beschleunigende Wrkg. derselben verdeckt, die direkt proportional der Hydroxylionenkonz. gefunden wird. Für den Temp.-Koeffizienten der Manganred., bei verschiedenen Alkalitätsbestat. findet Vf. die Werte 1,90 u. 1,79. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 276—94. Brünn, Dtsch. techn. Hochsch.)

ULMANN.

M. Crespi und E. Moles, *Über die Permanganate der Erdalkalien.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 100. 337; C. 1922. III. 659 u. Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 555; C. 1923. III. 1434.) Die Salze werden aus den Chloriden mittels $AgMnO_4$ hergestellt; nur das $Ca(MnO_4)_2$ wird aus Handelspräparat gereinigt durch Filtrieren u. Einengen im elektr. geheizten Vakuumexsiccator. Das Ca-Salz, $(CaMnO_4)_2 \cdot 5aq.$, ist äußerst hygroskop., das Sr-Salz krystallisiert mit 4aq., das am leichtesten darstellbare Ba-Salz anhydrioch. Die D.D. sind ca. 2,4, 2,66 u. 3,77. Das Ca-Salz entwickelt Sauerstoff bei 140° , es schm. nicht unzers. u. ist nicht wasserfrei darzustellen. Sr-Salz zers. bei 175° , Ba- bei 220° . Die O_2 -Menge, die pro halbes Mol. entwickelt wird, ist fast die gleiche wie die pro Mol. $KMnO_4$ erhaltene. Die Rk. ist: $5Me(MnO_4)_2 = 2MeMnO_3 + (3MeMnO_4 + 5MnO_2) + 6O_2$. Die Molekularvolumina der drei Salze sind fast gleich (ca. 120); die Zers.-Temp. des Sr-Salzes ist fast das arithmet. Mittel der beiden anderen. Der Quotient Äquivalentgewicht : Zers.-Temp. schwankt um 0,9. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 26. 693—701. 1922. Madrid, Lab. de invest. fis.)

W. A. ROTK.

E. Moles und M. Crespi, *Untersuchungen über die Permanganate.* III. Arbeit. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Glieder der 1. u. 2. Familie des period. Systems werden untersucht: *Ag, Cu, Be, Mg, Zn, Cd.* — $Cu(MnO_4)_2$ sehr hygroskop., zersetzlich, krystallisiert wahrscheinlich mit 3aq.; D. 2,87; zers. sich bei $75-80^\circ$. — $AgMnO_4$, wasserfrei, haltbar, wl, D. 4,27; zers. sich bei $110-115^\circ$; bei höherer Temp. unter Explosion wie das Cu-Salz. — $Be(MnO_4)_2$, am meisten hygroskop., zersetzlich; gibt bei $60^\circ O_2$; kryst. wahrscheinlich mit 5aq. — $Mg(MnO_4)_2$, kryst. mit 4aq., gibt bei $150^\circ O_2$; D. 2,18. — $Zn(MnO_4)_2$, nach der Hygroskopizität zwischen dem Be- u. dem Mg Salz stehend, kryst. mit 4 oder 5aq.; D. 2,47; zers. sich ab 95° :



analog den anderen Permanganaten, um dann bei $350-450^\circ$ nochmals nach den Gleichungen: $5MnO_2 \rightarrow \frac{1}{2}Mn_2O_3 + \frac{3}{2}O$ u. $3MeMnO_4 \rightarrow 3MeMnO_3 + 3O$ Sauerstoff zu entwickeln. — $Cd(MnO_4)_2$, weniger hygroskop., zers. ebenfalls bei 95° . D. 2,81; kryst. wahrscheinlich mit 6aq. — Von Hg^I , Tl^I , Bi u. Au lassen sich die Permanganate nicht herstellen.

Zwischen den Permanganaten u. den Chloriden bestehen deutliche Analogien, sowohl in der Löslichkeit u. Hygroskopizität, wie im Äquivalentvolumen (s. die Zusammenstellung auf S. 1598).

Die bei der Zers.-Temp. entwickelte O_2 -Menge ist pro g-Äquivalent im Mittel 13,21, während obige Formel 13,4 verlangt; bei 350° fängt das MnO_2 an sich zu zers.; die feste Lsg. aus Manganat u. MnO_2 bleibt bei den Permanganaten der Alkali- und Erdalkalimetalle bis 450° erhalten, bei den anderen zerfallen die Komponenten der festen Lsg. zwischen 350 u. 450° . Zeichnet man die Zers.-Tempp. als Funktion der Atomnummern, so erhält man eine Kurve, die der bekannten Lothar Meyerschen Atomvolumenkurve ähnelt: Li, K, Rb, Cs liegen auf einer Linie, Ca, Sr, Ba auf einer Parallelen, die tiefer liegt, Cu, Ag auf einer dritten, die noch

Permanganat			Chlorid		
Zers.-Temp.		Äq.-Vol.	Metall	Äq.-Vol.	
190°	sehr zerfließlich	61	Li	21	sehr zerfließlich
170	hygroskop.	58	Na	27	wenig hygroskop.
240	kryst. wasserfrei	59	K	37,5	kryst. wasserfrei
110	„	60	NH ₄	35,6	„
290	„	65	Rb	35	„
320	„	70	Cs	45	„
75	zerfließlich	53	Cu	27	zerfließlich
115	swl.	51	Ag	26	unl.
130	sehr zerfließlich	56	Ca	30	sehr zerfließlich
175	hygroskop.	61	Sr	41,5	hygroskop.
215	kryst. wasserfrei	57	Ba	34	kryst. wasserfrei
60	sehr zerfließlich	60?	Be	30	sehr zerfließlich
150	hygroskop.	60	Mg	30,6	hygroskop.
95	zerfließlich	61	Zn	23,5	zerfließlich
95	wenig hygroskop.	62	Cd	27,5	neigt zum Ausblühen

tiefer liegt. Bei Na u. Mg besteht eine kleine Anomalie. Die Zers.-Temp. ist also eine periodische Funktion der Atomzahl des Metalls. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 305—16. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

H. W. Foote, *Gleichgewicht in den Systemen: Nickelchlorid, Kobaltchlorid, Cuprichlorid-Salzsäure-Wasser*. Die Löslichkeit (Temp. 0°, 25°) von NiCl₂, CoCl₂ u. CuCl₂ wurde bei Ggw. wachsender Mengen HCl bestimmt, desgleichen die mit den Lsgg. im Gleichgewicht befindlichen festen Phasen (Bodenkörper). CuCl₂ bildet mit HCl ein Additionsprod. HCl·CuCl₂·3H₂O; NiCl₂ gibt außer dem 6-Hydrat, das 4- u. 2-Hydrat; CoCl₂ außer dem 6-Hydrat nur das 2-Hydrat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 663—67. New Haven [Conn], Yale-Univ.) REGLIN.

Yuji Shibata, Toshi Inouye und Yuichi Nakatsuka, *Eine spektroskopische Methode zur Untersuchung der Bildung komplexer Salze in verdünnten Lösungen*.

Vf. studieren die B. komplexer Salze, indem sie gemischte Salzlsgg. auf ihre opt. Eigenschaften untersuchen. Von 60 Salzpaaeren, deren eine Komponente ein Hg²⁺-Salz, ist mehr als die Hälfte fähig, Komplexsalze zu bilden. Fehlt die Hg-Komponente, so wird Komplexbildung nicht beobachtet. Beim binären System NiCl₂, CoCl₂ wird festgestellt, daß die Entfärbung beim Mischen beider Lsgg. von komplementärer Natur ist u. nicht auf der B. eines farblosen Komplexsalzes beruht. Ebenso tritt keine Komplexbildung auf bei binären Systemen, die NH₃ oder CO(NH₂)₂ als eine der Komponenten enthalten u. ein Salz von verhältnismäßig hohem Dissoziationsgrad als zweiten Bestandteil. — Bei der Unters. des Systems KJ₂ wird das Komplexsalz KJ₂ selbst bei großer Verd. festgestellt. (Japan. Journ. of Chem. 1. 1—18. 1922. Tokyo, Imp. Univ., Sep) REGLIN.

Rudolf Ruer und Minoru Nakamoto, *Über Eisen- und Kupferoxyde*. I. Die Oxyde des Eisens. Vf. erhitzen chem. reines Fe₂O₃ von KAHLBAUM („Zur Analyse mit Garantieschein“) in einem Strom von reinem N₂ im Pt-Widerstandsofen, über 1200° in einem Kohlerohr-Kurzschlußofen bis zur Gewichtskonstanz auf verschiedene Temp. zwischen 1000 u. 1550°. Bis 1125° ändert das Oxyd seine Zus. nicht. Bei 1200° tritt nach 12 Stdn. ein Verlust an 3,28% O₂ auf, der bis 1550° monoton ansteigt u. nach 1/2std. Erhitzen auf diese Temp. 3,70% beträgt. Gewichtsabnahme von 3,34% O₂ entspricht der Umwandlung von Fe₂O₃ in Fe₃O₄; um diese schon bei 1175° zu erzielen, waren 50 Stdn. notwendig. Die tiefste Temp., bei der die Umwandlung unter den angegebenen Bedingungen überhaupt möglich ist, ist 1150°.

Die Mischbarkeit zwischen Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 im festen Zustand ist gering, größer ist die von Fe_3O_4 u. FeO . Bei den angegebenen Temp. bestehen keine krystallin. Verb. von einer zwischen Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 liegenden Zus. Bei 1385° beträgt der O_2 -Druck des Fe_2O_3 $\frac{1}{6}$ Atm. Der Wert ist 40° höher als der von WALDEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1350; C. 1908 II. 1497) gefundene — bei 1455° beträgt er 1 Atm. — II. Die Oxyde des Kupfers. Reines CuO , hergestellt aus CuNO_3 , u. K_2CO_3 , wurde im Strom von reinem N_2 auf verschiedene Temp. bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Nach 150 Stdn. ist bei 800° CuO quantitativ in Cu_2O übergegangen. Bei 750 u. 800° besteht keine Mischbarkeit zwischen CuO u. Cu_2O u. keine Zwischenverb. Bei 1031° beträgt der O_2 -Druck des CuO $\frac{1}{6}$ Atm., bei 1105° 1 Atm. F. des reinen CuO ist 1222° . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 675—85. Aachen, Techn. Hochschule.)

JOSEPHY.

S. C. Ogburn, jr., *Eine Untersuchung über die Kobaltinitrite vom Wismut und Cadmium*. *Bismutylkobaltinitrite*: $(\text{BiO})_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ wird erhalten durch tropfenweises Eintragen einer gesätt. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. in eine gesätt. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NO}_2)_6$ -Lsg. $(\text{BiO})_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, $(\text{BiO})_2\text{Co}(\text{NO}_2)_5$ u. $(\text{BiO})_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4$ wurden je nach dem Fällungsstadium aus der Mutterlauge durch rasche Filtration erhalten. Die Strukturformeln entsprechen der Wernerschen Koordinationstheorie u. ähneln den Verb.: $(\text{RuCl}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{Cs}$ (HOWE), $(\text{OsCl}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{Cs}$ u. $(\text{OsCl}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{Cs}$ (WINTREBRET). Am stabilsten ist $(\text{BiO})_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4$. Die Verb. sind gelb bis orange gefärbt, sehr hygroskop., unl. in Ä. u. nur wl. in A.; sowohl in Lsg. als auch in festem Zustande zerfallen sie schnell an der Luft. — *Cadmiumkobaltinitrit*, $\text{Cd}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$, kanariengelb, erhalten durch Eintragen gesätt. CdSO_4 -Lsg. in gesätt. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NO}_2)_6$ -Lsg. u. durch fraktionierte Krystallisation aus der Mutterlauge isoliert; ist in Lsg. wie in fester Form stabil, wenig hygroskop. unl. in kaltem W. u. nur wl. in A. u. Ä., aber ll. in sd. W.; Säuren, Alkalien (B. der Hydroxyde von Co u. Cd), Ä., CCl_4 , CHCl_3 wirken mehr oder weniger zersetzend. Der F. ist nicht bestimmbar, da das Salz sich bei 175 — 180° zersetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 641—45. Lexington, Virginia.)

REGLIN.

Mary B. Andrews, *Darstellung und Eigenschaften von Wolframcarbiden*. Es wird die Rk. von weißglühendem W mit Naphthalindampf im Vakuum studiert. (Abbildung der Apparatur im Original.) Die Existenz zweier Verb.: W_3C u. WC ergibt sich aus der Widerstandskurve; für eine Verb. W_3C finden sich keinerlei Anhaltspunkte. Andere carbonisierende Agenzien für W sind C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, C_4H_{10} , C_2H_2 , CH_4 u. Leuchtgas. Eine vollständige Dampfdruckkurve für Naphthalin von -50 bis $+200^\circ$ u. einige Werte für den Dampfdruck von Toluol für niedere Temp. werden mitgeteilt. (Journ. Physical Chem. 27. 270—83. Schenectady [N. Y.], Research Lab.)

REGLIN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Tschirwinsky, *Von den Orthoklas- und Mikroklinperthiten und über J. H. L. Vogts Zustandsdiagramm der K-Na-Feldspäte*. Mittels HIRSCHWALDS Okular hat der Vf. unter Beihilfe von W. WALKOW in einer Anzahl von Perthiten die entmischten Mengen des Plagioklases darin bestimmt (Tabelle im Original). Im Durchschnitt ergibt sich ein Albitgehalt von 18,19%. Der Frage nach der Zus. der Eutektgemische in der Reihe der K-Na-Feldspäte versucht der Vf. durch Berechnung der Durchschnittszus. der beiden Feldspäte im Gestein näherzukommen. Er berechnete zu diesem Zwecke aus 106 Kalifeldspatanalysen (Orthoklas u. Mikroklin aus Graniten u. Granitpegmatiten) die mittlere Zus. des Orthoklases u. aus 29 Albit- u. 30 Oligoklasenanalysen ebenfalls aus Graniten u. Granitpegmatiten die des Plagioklases.

Bzgl. der Verwendung der im Original gegebenen Daten bei der Konstruktion

eines schematischen *tc*-Diagrammes der K-Na-Feldspäte in Granitgesteinen u. den daraus gezogenen Schlüssen muß auf Text u. Figur im Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 359—75.) HEIDE.

P. Niggli, *Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung von P. Tschirwinsky*. Hinweis auf die Bedeutung der vorst. referierten u. anderer Arbeiten für das Problem der Alkalifeldspatbildung. (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 376—77.) HEIDE.

Wilhelm Eitel, *Über das System $\text{CaCO}_3\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Calcit-Nephelin) und den Cancrinit*. Apparatives. Vf. benutzte die von BOEKE (N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 115; C. 1912. II. 1001) für die Schmelzung der einfachen Carbonate konstruierten Vorr. nach Vornahme einiger Verbesserungen. — a) Verss. bei Drucken zwischen 100 u. 110 kg/cm². Material: CaCO_3 , gefüllt, pro analysi, Merck; synthet. Nephelin. Es wurden Mischungen von CaCO_3 : Nephelin = 100 : 0 bis 10,43 : 89,57 verwandt, Erhitzungs- sowie Abkühlungskurven aufgenommen u. die erhaltenen Prodd. mkr. untersucht. Gemeinsam ist allen Mischungen ein ausgeprägter Haltepunkt bei $1190 \pm 5^\circ$, welcher der eutekt. Verfestigung zwischen den Krystallarten Calcit u. der Verb. 3 Ne · CaCO_3 entspricht. Diese schmilzt ihrerseits inkongruent bei $1253 \pm 5^\circ$ im Sinne der Gleichung $3 \text{ Ne} \cdot \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelzslg.} + \text{Nephelin}$. Die erstarrten Schmelzen waren stets krystallin ausgebildet. Der Umwandlungseffekt des CaCO_3 bei $970 \pm 5^\circ$ (vgl. BOEKE l. c.) wurde bestätigt. Das Auftreten von Carnegit konnte nicht festgestellt werden, was auf die kurze Schmelzdauer zurückgeführt wird. Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Original.

b) Verss. unter niedrigeren Gasdrucken. Eine Mischung $\text{CaCO}_3 \cdot 3 \text{ Ne}$ bei 65 kg/cm² zeigte auf der Erhitzungskurve die gleichen Haltepunkte wie bei a. In dem Schmelzprod. fehlt CaO völlig. Erhitzungen bei Atmosphärendruck ergaben natürlich eine gänzlich verschiedenartige Paragenese von Krystallarten im Reaktionsprod. Der Reaktionsverlauf läßt sich in einer Austauschkr. folgender Art verbildlichen: $\text{Nephelin} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Anorthit}$. — Die Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen der Cancrinitminerale in der Natur, die dartun, daß diese nur BB. der Tiefe zu sein scheinen. Ferner ist nach dem Vf. die Frage nach der primären oder sekundären B. des Cancrinit aus Nephelin oder umgekehrt dahingehend erledigt, daß bei pyrometamorpher Temperaturerhöhung das Zerfallsgleichgewicht unter B. von Nephelin sich einstellt, umgekehrt aber auch unter günstigen Abkühlungsbedingungen die Aufzehrung von Nephelin zu Cancrinit unter Wechselkr. mit einer Schmelzslg. stattfinden kann, wie dies den Verhältnissen eines abyss. Magmesteins in Berührung mit Kalken entspricht. (N. Jahrb. f. Mineral. 1922. II. 45—61.) HEIDE.

W. Eitel, *$\text{CaCO}_3\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ als Beispiel kontaktmetamorpher Systeme*. Einfachere Verhältnisse versprach das System $\text{CaCO}_3\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. (Vgl. vorst. Ref.) Es ergab sich eine dem Spurrit in der Zus. entsprechende Doppelverb. $\text{CaCO}_3 \cdot 2 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$, F. 1380° , deren Symmetrie aber rhombisch ist, während Spurrit wahrscheinlich triklin krystallisiert. Vf. weist nach, daß sich natürlicher Spurrit bei Temp. um 1200° unter hohen CO_2 -Drucken in die aus dem Schmelzfluß erhaltene rhombische α -Form umwandelt. Die Rk. ist wahrscheinlich umkehrbar, wenn es auch noch nicht gelang, die β Form synthet. zu erhalten. Das natürliche V. von Spurrit verweist auf B. unterhalb 1200° . — Vf. betont, daß bei diesen Unterss. stets völlige Mischbarkeit der fl. Phasen beobachtet wurde als Zeichen der mineralisator. Wrkg. von CO_2 . (Ztschr. f. Krystallogr. 57. 567—68.) SPANGENBERG.

Carl Elschner, *Kalifornisches Naturgas vegetabilischen Ursprungs*. Die kalifornischen Gase bestehen im Gegensatz zu den S- u. N-haltigen Gasen Kleinasiens u. Ägyptens aus reinem CH_4 mit etwas CO_2 u. enthalten kein H_2S . An Tierresten findet man sehr kleine Süßwasserschnecken; jedoch werden zuweilen Lignitstücke

bei den Auswürfen mit emporgeschleudert. (Petroleum 19. 456—457. Pitts-
burgh.) FRANCKENSTEIN.

Wilhelm Wieder, *Die Ausnutzung vulkanischer Dämpfe zwecks Gewinnung von Borsäure und Kraft im geothermischen Kraftwerk in Larderello (Italien)*. In der Provinz Pisa werden dem Boden entströmende natürliche Wasserdämpfe vulkan. Ursprungs zur Gew. von H_3BO_3 u. deren Salzen, anderen chem. Stoffen sowie zur Kräfteerzeugung ausgenutzt. Diese Quellen enthalten in wechselnden Mengen außer H_3BO_3 (als Zers.-Prod. des Turmalins) noch CO_2 , N u. H_2S ferner He u. in Spuren Edelgase; sie liefern konstant je 3000—14000 kg Dampf aus einem Loch stündlich bei einer Temp. von rund 180° . Das Dampfkondensat enthält die Borsäure zu etwa 2—3 g/l. (Chem. Apparat 10. 126—28. 140—42. Genua) REGLIN.

D. Organische Chemie.

A. M. Berkenheim, *Erwiderung auf die kritische Abhandlung von A. L. Markman*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 144; C. 1923. III. 1388.) Der vom Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. II. 1; C. 1923. III. 1550) betonte Unterschied zwischen den elektrostat. u. den elektrodynam. Rk. erklärt alle von MARKMAN angeführten Unstimmigkeiten. (Journ. Russ. Phys.-Ges. 53. 265—78. 1921.) BIKERMAN.

Phyllis V. Mc Kie, *Der Isomorphismus der Amide und substituierten Amide der Dichlor- und Chlorbromessigsäure*. Es wird geprüft, ob die bei den Arylestern der beiden Säuren beobachteten Beziehungen (vgl. CROMPTON u. TRIFFITT, Journ. Chem. Soc. London 119. 1874; C. 1922. I. 688) auch bei ihren Amiden u. deren N-Substitutionsprodd. bestehen. In einigen Fällen waren die FF. je eines Paares ident. oder fast ident. (Äthylamide, Anilide, Äthylanilide), in anderen liegen sie etwas auseinander (Amide, Methylamide, Benzylamide, Methylanilide). Aber in allen Fällen scheint Isomorphismus mit B. von Mischkrystallen in jedem Verhältnis bei den einzelnen Verbindungspaaren vorzuliegen; dabei zeigen sich 2 Typen: a) Die FF. aller Mischungen liegen auf einer geraden Linie zwischen denen der Komponenten oder sind damit ident. (Amide, Äthylamide, Methylanilide, Benzylamide); b) Die FF. fallen langsam zu einem Minimalwerte unterhalb des F. jeder Komponente, ohne daß dabei Zers. mitspielt (Anilide, Äthylanilide, Methylamide).

Dichloracetomethylamid, $CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, F. 79° . — Chlorbromacetomethylamid, $CHClBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, F. $90,3^\circ$. — Dichloracetäthylamid u. Chlorbromacetäthylamid, F. $67,8^\circ$. — Dichloracetobenzylamid, F. $96,2^\circ$. — Chlorbromacetobenzylamid, F. 105° . — Dichloracetanilid, F. $117,7^\circ$. — Chlorbromacetanilid, F. $116,8^\circ$. — Dichloracetomethylanilid, F. $69,9^\circ$. — Chlorbromacetomethylanilid, F. $86,6^\circ$. — Dichloracetöthylanilid, F. $54,4^\circ$. — Chlorbromacetoäthylanilid, F. $56,4^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2213—17. London, Bedford Coll.) SPIEGEL.

Brian Duncan Shaw, *Bromierung von aliphatischen Säuren*. Unterss. über die Geschwindigkeit der Bromierung von Essigsäure, ihres Anhydrids u. Chlorids unter verschiedenen Bedingungen zeigen, daß der von LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 85. 41; C. 1904. I. 787) in Ggw. von rotem P angenommene Verlauf über die Enolform, deren B. durch den aus $PHal_3$ u. dem vorhandenen W. gebildeten Halogenwasserstoff katalysiert werden soll,

$CH_3 \cdot CO_2H \rightleftharpoons CH_2 : C(OH)_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2Br \cdot CBr(OH)_2 \rightarrow CHBr \cdot CO_2H + HBr$,
nicht der einzige ist, sondern die Rk. zunächst über das Anhydrid, wie ihn HENTSCHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1286) u. andere annahmen, verläuft u. dann erst in dem Maße, wie die Konz. an Br abnimmt u. diejenige an HBr zunimmt, durch jenen Verlauf mehr u. mehr abgelöst wird, der zuletzt allein herrscht. Als bestes Verf. zur Darst. der Bromessigsäure ergab sich die Bromierung ohne P

in Ggw. einer Spur Essigsäureanhydrid, das auch als Katalysator für die Bromierung anderer Säuren dienen kann. Auch *Essigsäureäthylester* wurde auf diesem Wege leicht u. glatt bromiert. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2233—40. Nottingham, Univ. Coll.)

SPIEGEL.

Edith Hilda Usherwood, *Der Zusammenhang additiver Reaktionen mit tautomerer Umwandlung*. I. Teil. *Die Aldolreaktion*. Es sollen verschiedene typ. Additionsrk. des Typus $(H) - X + A = B \rightarrow (H) - A - B - X$ in erster Linie darauf geprüft werden, ob, wie anzunehmen, die Umkehrbarkeit eine ganz allgemeine Erscheinung ist; falls dies zutrifft, wie die Gleichgewichte zwischen Addenden u. Additionsprodd. durch die Temp. u. die Struktur der fraglichen Stoffe beeinflusst werden. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Aldolbildung, die als ein der obigen Gleichung entsprechender Additionsprozeß, bei dem der mobile (H) u. eine geeignet gelegene Doppelbindung eine Rolle spielen, andererseits mit intramolekularen Tautomerisationsprozessen, speziell der Keto-Enoltautomerie in Analogie gesetzt werden kann u. danach umkehrbar sein sollte. Auf eine ähnliche Analogie haben INGOLD, PERREN u. POWELL (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1414; C. 1923. I. 40) hingewiesen, u. man kann allgemein sagen, daß jedes mobile Triadensystem $[H] - X - Y = Z$ betrachtet werden darf als bestehend aus 2 Elementarteilen, $[H] - X$ u. $Y = Z$, durch deren Vereinigung tautomere Umwandlung eintritt. Um bei Aldolen das V. von Gleichgewichten festzustellen, muß einer folgenden irreversiblen Rk., wie der Abspaltung von W., vorgebeugt werden. Dies ist möglich durch Benutzung alkylierter Aldole mit der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CRR}'\cdot\text{CHO}$, deren einfachster Vertreter, *Isobutyraldol*, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO}$, jetzt untersucht wurde. Es zeigte sich alsbald, daß das von jeder Spur *Isobutyraldehyd* freie Aldol unter den gleichen Bedingungen, unter denen es aus jenem entsteht, bei Behandlung mit wss. K_2CO_3 , beträchtliche Mengen von jenem liefert u. daß unter gegebenen Bedingungen von Temp. u. Konz. in geeigneter Zeit von beiden Seiten derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird, z. B. bei 60° innerhalb ca. 10 Stdn. ein Gemisch von ca. 33,2% Aldehyd u. 66,8% Aldol entsteht. Einfluß der Konz. muß sich, da der Additionsvorgang dimolekular, die Spaltungsrk. monomolekular verläuft, dahin geltend machen, daß Verdünnung die Spaltung begünstigt. Einfluß der Temp. Die Bildungswärme des Aldols muß erheblichen positiven Wert haben, da Erhöhung der Temp. das Gleichgewicht stark zugunsten des Aldehyds beeinflusst, so daß seine Menge zwischen > 0 u. 100° von 10 auf 90% steigt. Nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$\log_{10} \frac{100 - p}{p^2} = \frac{q}{2,3026 RT} + C,$$

worin q die Bildungswärme des Aldols, p die Gewichts-% Aldehyd in der Gleichgewichtsmischung sind, erhält man mit den beobachteten annähernd übereinstimmende Werte, wenn man $q = 20$ Cal u. $C = -14,50$ setzt. — Wenn man das Aldol unter Atmosphärendruck erhitzt, geht es quantitativ in den Aldehyd über.

Die *Darst. des Isobutyraldehyds* erfolgte im wesentlichen nach FOSSEK (Monatshefte f. Chemie 2. 614. 4. 66), aber mit der theoret. Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, die Reinigung ebenfalls nach FOSSEK (Monatshefte f. Chemie 4. 661), die Umwandlung in das Aldol nach BRAUCHBAR (Monatshefte f. Chemie 17. 637; C. 97. I. 88). Zur Trennung der Prodd. aus den Reaktionsgemischen wurden diese sorgfältig mit Ä. extrahiert, die Extrakte über CaCl_2 getrocknet, der Ä. langsam durch eine lange Kolonne abdest., schließlich nach Überführung in einen Claisenkolben durch eine kurze Kolonne, schließlich der Rückstand ohne Kolonne dest., bis ein in die Fl. eintauchendes Thermometer 120° zeigte (bei dieser Temp. wird das Aldol noch nicht gespalten) unter Wechseln der Vorlage, sobald ein Thermometer den Kp. des Aldehyds (65°) zeigte. Die noch im Rückstand befindlichen kleinen Mengen Aldehyd wurden durch

trockenes CO_2 bei 100° ausgetrieben. Bis dahin geht außer Ä. nur der reine Aldehyd über, der Rückstand ist das Aldol, das aber kleine Mengen *Oktoglykolisobuttersäure-ester* (vgl. KIRCHBAUM, Monatshefte f. Chemie 25. 249; C. 1904. I. 1329) enthält. Dieser geht bei Erhitzen nicht in Isobutyraldehyd über, die Umwandlung in diesen gestattete daher die Best. des vorhandenen Aldols. Die Menge des Esters wurde für die Berechnung des Gleichgewichts Aldehyd : Aldol außer Ansatz gebracht. — Der *Isobutyraldehyd*, soweit er in äth. Lsg. vorliegt, läßt sich durch Sättigen der Lsg. mit trockenem NH_3 -Gas u. schnelles Verdunsten des Lösungsm. bei gewöhnlicher Temp. bestimmen. Er reagiert dabei nach der Gleichung



Dabei ist für aus der Atmosphäre aufgenommene Feuchtigkeit, wenn der Zutritt nicht verhindert wird, eine Korrektur anzubringen. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1717—26. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) SPIEGEL.

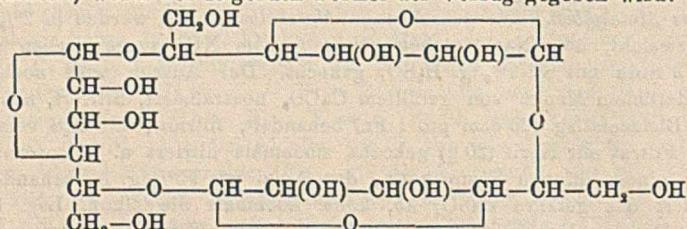
Arthur Robert Ling und Dinshaw Rattonji Nanji, *Die Darstellung von Xylose aus Maiskolben*. Die gebrochenen *Maiskolben* (1 kg) werden in 2%ig. NH_3 -Lsg. eingeweicht, über Nacht stehen gelassen, vom NH_3 ausgewaschen u. unter Rückfluß 2 Stdn. mit 8 l 7%ig. H_2SO_4 gekocht. Der Auszug wird noch h. mit der erforderlichen Menge von gefällttem CaCO_3 neutralisiert, filtriert, mit 10%ig. neutraler Bleiacetatlg. (20 ccm pro l Fl.) behandelt, filtriert, mit H_2S vom Pb befreit, das Filtrat mit Norit (20 g) gekocht, nochmals filtriert u. bei vermindertem Druck zu einem dünnen Sirup konz., der 3 mal mit 95%ig. A. behandelt wird. Man filtriert das gefällte CaSO_4 ab, konz. nochmals die alkoh. Lsg. bei vermindertem Druck u. läßt aus dem so erhaltenen dünnen Sirup entweder aus 95%ig. A. oder aus Eg. die *Xylose* auskristallisieren. Mit Eg. erhält man ein etwas durch Glucose verunreinigtes Prod. Ausbeute 10—12% der angewandten Maiskolben. (Journ. Chem. Soc. London 123. 620—21. Birmingham, Univ.) BUGGE.

S. V. Hintikka, *Zur Kenntnis der Cellobiose*. (Vgl. Annales Academiae Scientiarum Fennicae 9; C. 1923. I. 296.) Zur Darst. von *Benzoaten* der *Cellobiose* wurden zu einer mit Eis gekühlten Lsg. von 10 g *Cellobiose* (F. 225°) u. 480 g 19%ig. NaOH 60 g Benzoylchlorid zugesetzt, unter Kühlung eine Stde. geschüttelt, nach 12 Stdn. die Fällung abfiltriert, mit W. gewaschen, mit A. gekocht, der dabei unl. gebliebene Teil mit h. A. gewaschen u. aus einer Mischung von Chlf. u. A. umkristallisiert; nach mehrmaligem Auflösen in Chlf. u. Ausfällen mit A. erhält man *Cellobioseheptabenzoat*, mkr. Nadeln, F. $202\text{—}204^\circ$, Zers. bei $215\text{—}217^\circ$. Aus der bei der rohen Benzoatfällung durch Kochen mit A. erhaltenen Lsg. scheidet sich beim Erkalten eine amorphe Fällung aus (F. $137\text{—}147^\circ$), aus der Mutterlauge bei Zusatz von W. eine weitere amorphe Fällung (F. ca. $103\text{—}112^\circ$), die 67,85% C u. 5,01% H enthielt. — Cellobiose scheint sich bei der Benzoylierung ähnlich zu verhalten wie Lactose. (Papierfabr. Beil. Cellulosechemie 4. 62.) BUGGE.

James Colquhoun Irvine, *Konstitutionsprobleme der Kohlenhydratchemie*. Vortrag über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der *Konstitution* der *Kohlehydrate*, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des Vfs. u. seiner Schule. (Journ. Chem. Soc. London 123. 898—921.) BUGGE.

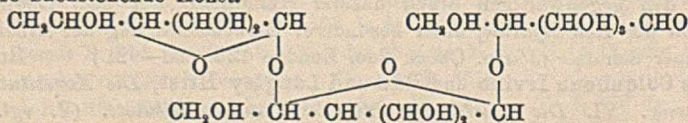
James Colquhoun Irvine und Edmund Langley Hirst, *Die Konstitution der Polysaccharide*. VI. *Die Molekularstruktur der Baumwollcellulose*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1585; C. 1923. I. 1426.) Die Grundlage der von den Vff. gewonnenen Anschauungen über die Moleküleinheit der *Cellulose* bilden die quantitative Umwandlung der *Cellulose* in *Glucose* bei der *Hydrolyse* u. der Nachweis, daß die stufenweise *Hydrolyse* der *Cellulose* bei der *Acetolyse* in einem Stadium, in dem das *Disaccharid* *Cellobiose* festgestellt wird, unterbrochen werden kann. Die *Methylierung* der *Cellulose* wird durch häufige Wiederholung der Behandlung mit dem *Methylierungsmittel* erleichtert; bei 14-maliger Wiederholung konnte das Maxi-

zum des Methoxylgehalts (45,8%) erzielt werden, ein Wert, der mit dem theoret. für *Trimethylcellulose* (45,5%) gut übereinstimmt. Im Cellulosemol. sind damit endgültig 3 OH-Gruppen auf 6 C-Atome nachgewiesen. Bei der Hydrolyse der *Trimethylcellulose* durch Erhitzen mit HCl-haltigem CH_2OH wurden die *Methylglucoside* von α - und β -2,3,6-*Trimethylcellulose* in Form eines im Gleichgewicht befindlichen Gemisches erhalten. Die Hydrolyse ergab krystallin. *Trimethylglucose*, ohne Isomere; Tetramethylglucose, Monomethylglucose, Glucose u. γ -Zucker fehlten. Die Ausbeuten in den verschiedenen Stadien der Rk. betragen: Methylierung der Cellulose zu Dimethylcellulose 91%, Weitermethylierung zu Trimethylcellulose 77%, Überführung von Trimethylcellulose in Trimethylmethylglucosid 91,5%, Überführung von Trimethylmethylglucosid in 2,3,6-Trimethylglucose 86% der Theorie. Die verschiedenen bisher aufgestellten Strukturformeln zur Cellulose werden eingehend in bezug auf ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Arbeiten der Vff. erörtert, wobei der folgenden Formel der Vorzug gegeben wird:



Die ausgesprochene Unlöslichkeit der Trimethylcellulose im Vergleich zur Löslichkeit methylierter Stärke etc. macht es wahrscheinlich, daß das Cellulosemol. von allen bekannten Polysacchariden am höchsten polymerisiert ist. Jedenfalls muß die Konstitutionsformel der molekularen Einheit der Cellulose folgenden experimentell erwiesenen Tatsachen Rechnung tragen: ein Teil des Mol. besteht aus 1,5-Anhydroglucose; derselbe Teil ist in der Cellobiose vorhanden, die somit ein integrierender Bestandteil des Cellulosemol. ist; alle Glucosereste in der Cellulose sind identisch. (Journ. Chem. Soc. London 123. 518—32. Univ. of St. Andrews.) Bg.

Gabriel Bertrand und S. Benoit, *Über einen neuen, durch Aufspaltung der Cellulose erhaltenen Zucker, die Procellose*. Da bei der Spaltung der Cellulose nach SKRAUP u. KÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1115; C. 1901. I. 1197) Cellulose nur in einer Ausbeute von ca. $\frac{2}{3}$ der Theorie erhalten wurde, haben die Vff. diese Rk. genauer nach weiteren Reaktionsprodd. untersucht. Sie fanden neben der Cellose noch einen anderen Zucker, den sie „*Procellose*“ nennen. Auf Grund ihrer Messungen u. Analysen halten sie ihn für ein Trisaccharid der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_{16}$, in dem drei Glucosereste miteinander verbunden sind. Vff. geben unter Zugrundelegung der Cellulosekonstitutionsformel von IRVINE u. HIRST (vorst. Ref.) der Procellose nachstehende Konst.



u. glauben, daß sie aus Cellulose durch Aufspaltung des Triglucostringes unter gleichzeitiger Bindung von einem Mol. W. entsteht.

Versuche. Cellulose in Form von Filterpapier wird mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 (D. 1,835) (vgl. MAQUENNE u. GOODWIN, (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 854; C. 1904. II. 644) behandelt, das Prod. mit W. ausgefällt, u. nach Trocknen durch Erwärmung in 95% ig. A. gel. 500 g Substanz auf 2 Liter A. Aus der h. Lsg. krystallisiert Octacetylcellulose aus, während der neue Zucker als Acetat in Lsg.

bleibt. Die in Lsg. verbliebenen Acetate werden durch eine konz. alkoh. Kalilsg. verseift, wonach eine K-Verb. der Zucker ausfällt. Aus letzterer wird, in wenig W. gel., das Kalium durch HClO_4 + A. beseitigt u. das Filtrat im Vakuum eingengt. Der erhaltene Sirup wiegt etwa halb so viel als die angewandte Cellulose. Zur völligen Reinigung wird er in der Hitze bei 95° u. dann bei 85° mit A. ausgezogen. Die aus dem Auszug bei 95° erhaltenen Krystalle ergeben in der Hauptsache Cellulose, die bei 85° die *Procellose* in fast reinem Zustande. Aus A. kugelförmige Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$, wovon ein Mol. bereits über H_2SO_4 , das andere erst über P_2O_5 bei 90° abgegeben wird. An der Luft zieht das Anhydrid schnell wieder ein Mol. H_2O an. F. ca. 210° . Ll. in W., unl. in k. absol. A., 1 Liter 70% ig. A. löst bei 18° 1,2 g; Mol.-Gew. 473. Drehvermögen, gemessen an wss. Lsg. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,8^\circ$. Bei Behandlung mit verd. HCl in der Hitze vergrößert sich das Drehvermögen u. wird bei $107\text{--}108^\circ$ dem der Glucose gleich. Hydrolyse mit verd. HCl ergibt Aufspaltung in 3 Moleküle Glucose. Gelbes Osazon mit Phenylhydrazinchlorhydrat in Ggw. von Natriumacetat. (C. r. d. l'Acad. des science 176. 1583—87. Paris.)

BOCK.

Archibald Edwin Goddard, *Untersuchungen über Antimon*. Teil I. *Tri-m-xylylstibin und seine Derivate*. 4-Brom-m-xylyl, durch Bromierung von käuflichem Xylol bei 0° mit Fe-Pulver als Katalysator u. fraktionierte Dest. des nach 2-tägigem Stehen durch W. abgedehnten Öles, F. $203,5^\circ$. — *Tri-m-xylylstibin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{Sb}$, aus dem vorigen u. SbCl_5 nach GRIGNARDS oder besser nach FITTIGS Rk., verfilzte Nadeln (aus A.), F. 148° , dann bei 255° trübe u. bei Abkühlung zu transparenter M. erstarrend, l. in k. Chlf., Aceton, PAe., Pyridin, mäßig l. in A., in Eg. leichter l. als die p-Verb. *Dichlorid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{Sb}$, körnige Krystalle (aus Chlf.), F. 189° ; *Dibromid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{Sb}$, krystallin. Pulver (aus Chlf. + A.), F. 195° ; *Verb. mit HgCl_2* , $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{Sb}\cdot\text{HgCl}_2$, Nadeln (aus Ä.), F. 158° . — *Tri-5-nitrotri-m-xylylstibindinitrat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{19}\text{N}_5\text{Sb}$ = $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NO}_2]_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$, bei Einw. von HNO_3 (D. 1,16) auf das Stibin, krystallin. Pulver, Sintern 150° , F. 175° (Aufschäumen), l. in PAe., w. Chlf. u. Essigsäure, wl. in A.; gibt mit PBr_5 4-Brom-6-nitro-m-xylyl, F. 57° . — *Tri-5-nitrotri-m-xylylstibin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_3\text{Sb}$, aus dem Dinitrat durch H_2S in alkoh.-ammoniakal. Lsg. oder aus *Tri-6-bromtri-5-nitrotri-m-xylylstibinoxyd* (vgl. unten) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Nadeln (aus A.), F. $192\text{--}193^\circ$. — *Tri-5-aminotri-m-xylylstibin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Sb}$, aus dem Gemisch der Nitrierungsprodd. von Tri-m-xylylstibin mit rauchender HNO_3 durch Zn-Staub u. NH_3 -Lsg., bräunlich-rotes Pulver (aus Chlf. + PAe.), Schwärzung ca. 112° , F. unscharf $123\text{--}124^\circ$. *Tribenzoylderiv.*, $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{N}_3\text{Sb}$, F. 99° . — *Tri-5-jodtri-m-xylylstibin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{J}_3\text{Sb}$, aus Diazoverb. des vorigen mit KJ, braunrotes, krystallin. Pulver (aus Chlf. + PAe.), F. 153° . — *Tri-5-nitrotri-m-xylylstibinoxyd*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_3\text{Sb}$, aus dem Dinitrat durch Kochen mit H_2PO_4 enthaltendem A., weißes, krystallin. Pulver (aus Chlf. durch PAe.), leichtes Sintern 210° , F. 218° , l. in A., in Chlf. mit Orangefärbung. Aus der Lsg. in Eg. fällt durch Ä. *Diacetat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{Sb}$, F. ca. 198° . — *Tri-6-bromtri-5-nitrotri-m-xylylstibinoxyd*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3\text{Br}_3\text{Sb}$, weiße, krystallin. Verb. (aus Chlf. + PAe.), F. 162° , Zers. mit Gasentw. 168° . Das entspr. *Dibromid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}_2\text{Sb}$, aus dem Stibin durch Br in Chlf., bildet weißes, krystallin. Pulver (aus Chlf. + PAe.). — *Tri-pikryl-5-aminotri-m-xylylstibin*, $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{O}_{18}\text{N}_{13}\text{Sb}$, aus dem Stibin in salzsaurer Lsg. u. Pikrylchlorid in A. bei Ggw. von $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bei 30° , bronzefarbenes, krystallin. Pulver (aus Chlf. durch PAe.), Sintern 178° , dann allmählich Schwärzung, kein F. bis 290° , l. in alkoh. KOH; aus der carminroten Lsg. bei langsamem Verdunsten K-Salz, scharlachrote, oktaedr. Krystalle. — *Tri-pikryltri-6-bromtri-5-aminotri-m-xylylstibindibromid*, $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_{18}\text{N}_{12}\text{Br}_6\text{Sb}$, citronengelbes, krystallin. Pulver (aus Chlf. durch PAe.), Schwärzung 183° , F. 188° , gegen alkoh. KOH wie das vorige. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2315—23. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

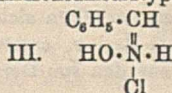
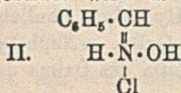
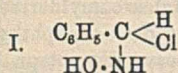
SPIEGEL.

Oscar Lisle Brady und Frederick Percy Dunn, *Die Isomerie der Oxime*. XII. Teil. *Hydrochloride*. (XI. vgl. BRADY u. Mc HUGH, Journ. Chem. Soc. London 123. 1190; C. 1923. III. 1266.) Ergebnisse neuerer Unterss. haben Vff. veranlaßt, einige der früher (Journ. Chem. Soc. London 109. 650; C. 1916. II. 1135) ausgesprochenen Ansichten zu modifizieren. Da die Konst. der Hydrochloride unsicher ist, werden in folgendem die Präfixe anti u. syn für sie vermieden, vielmehr die Verb., welche bei Zerlegung anti-Oxime geben, als α -, diejenigen, die syn-Oxime geben, als β -*Hydrochloride* bezeichnet. Es hat sich ergeben, daß die B. von β -Verb. durch höhere Temp. begünstigt wird. So entsteht sie bei 3,4-Methylenedioxybenzaloxim, wenn das α -Hydrochlorid erhitzt oder wenn HCl in h. Lsg. des Antioxims geleitet wird. *p*-Methoxybenzaloxim (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 930) gibt α -Hydrochlorid bei Einleiten von HCl in äth. Lsg. bei -14° , β -Hydrochlorid in h. Lsg. In beiden Fällen wurde bei Einw. von HCl auf das Synaloxim in trockenem Ä. ein Hydrochlorid vom gleichen F. wie die β -Verb. erhalten. Es zeigte sich aber weiterhin, daß α - u. β -Hydrochlorid eines jeden Oxims annähernd gleiche FF. haben u. im Gemisch keine Depression geben. — Die Existenz von 3 Hydrochloriden beim Benzaloxim (l. c.) erschien abnorm u. klärte sich dahin auf, daß das Luxmooresche Hydrochlorid (F. 66–67°) wahrscheinlich ein Hydrat ist. Bei Darst. durch Leiten von HCl in äth. Lsg. von anti-Aldoxim wurde es von sehr unregelmäßigem F., häufig erst bei wesentlich höherer Temp. als 67° völlig geschm., gefunden. Wird zur Bereitung von syn-Aldoxim nach DUNSTAN u. THOLE (Proceedings Chem. Soc. 27. 233 [1911]) das mit konz. HCl zerriebene anti-Aldoxim mit HCl gesätt. u. die nach einiger Zeit entstandene klare Lsg. (die bei Eingießen in überschüssige Na_2CO_3 -Lsg. das Synaloxim liefert) weiter stehen gelassen, so scheidet sich ein Hydrochlorid in großen, durchsichtigen Krystallen aus, das bei 57° sintert, 1 Mol. H_2O enthält, dieses bei Stehen über H_2SO_4 in HCl-Atmosphäre verliert unter Übergang in ein anscheinend mit der Verb. vom F. 103° ident. Hydrochlorid, F. $>100^\circ$, syn-Aldoxim liefernd. Diese Verb. vom F. 103° , früher durch Einw. von fl. HCl auf das syn-Oxim erhalten, wurde jetzt auch aus diesem oder dem anti-Oxim bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. gewonnen, ein Hydrat mit ident. Eigenschaften aus dem anti-Oxim in mit W. gesätt. Ä. u. aus dem syn-Oxim mit konz. HCl, sowie bei Umkrystallisieren des α -Hydrochlorids aus nicht besonders getrocknetem Chlf., während mit sorgfältig getrocknetem unter Ausschluß von Außenfeuchtigkeit dabei wasserfreies β -Hydrochlorid entsteht.

m-Nitrobenzaloxim. Das α -Hydrochlorid ist weniger beständig als bei anderen Oximen, wird rein nur bei Temp. des fl. HCl erhalten, in Ä. bei -14° im Gemisch mit β -Verb., welche ihrerseits rein in sd. Bzl. resultiert. — Bei *p*-Dimethylaminobenzaloxim wurden jetzt im Gegensatz zum früheren Befunde (Journ. Chem. Soc. London 105. 2872; C. 1915. I. 365) Anzeichen für die B. eines Dihydrochlorids bei niederen Temp. gewonnen, das aber nicht krystallisierbar u. unbeständig ist. — Aus *o*- u. *m*-Methoxy-, *o*-Oxy- u. 3,5-Dibrom-*p*-oxybenzaloxim konnten die β -Hydrochloride auch nach dem bei 3,4-Methylenedioxybenzaloxim benutzten Verf. nicht gewonnen werden, aus 2,4-Dinitrobenzaloxim überhaupt kein Hydrochlorid, selbst nicht in sd. Xylol. — Es werden noch abweichende Ergebnisse von SWIETOSLAWSKI u. POPOW (Chemik Polski 16. 1 [1916]) erörtert. Ganz reine Synoxime wurden auch aus den reinen β -Hydrochloriden nicht gewonnen, es dürfte bei der Zerlegung in gewissem Umfange Umlagerung eintreten, u. die Reinheit der syn-Oxime von der Methode u. Geschwindigkeit der Zerlegung, sowie von der relativen Beständigkeit des β -Hydrochlorids abhängen. Die Hydrochloride können schon durch die Feuchtigkeit der Luft teilweise zerlegt werden unter B. von HCl, der dann wieder freigewordenes syn-Oxim in anti-Oxim um-

zuwandeln strebt; dies macht sich besonders beim β -Hydrochlorid des Benzaldoxims bemerkbar. Bei Zerlegung der Hydrochloride mit Na_2CO_3 -Lsg. oder eiskalter verd. NH_3 -Lsg. wird die wünschenswerte Schnelligkeit des Vorganges zuweilen dadurch behindert, daß das unl. Oxim einen schützenden Überzug auf den Teilchen des Hydrochlorids bildet; es wurde deshalb das Verf. mit überschüssiger NaOH -Lsg. gewählt. Für die Best. der FF. macht häufig die Trocknung Schwierigkeiten; am geeignetsten ist wiederholtes Pressen auf Stücke von besonders wirksamen porösen Ziegeln.

Nach diesen Ergebnissen u. nach Feststellung, daß das Hydrochlorid aus syn-Oxim niemals durch Lösen usw. in ein anti-Oxim erzeugendes umgewandelt werden kann, muß man entweder annehmen, daß das früher angenommene intermediäre Prod. (I.) nur vorübergehend gebildet wird u. in den Ammoniumsalztypus (II.)



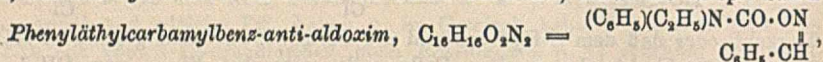
übergeht, oder daß dem β -Hydrochlorid die Formel I. zukommt gegenüber III. für das α -Hydrochlorid. Im zweiten Falle sollte man bei Einw. von CH_3J zwei N-Äther erwarten, im ersten nur einen. Die Verss. zur Gewinnung von 2 N-Äthern aus Aldoximen sind bisher gescheitert, doch spricht die Isolierung von 2 N-Methyläthern des Phenyl-p-tolyketoxims (vgl. SEMPER u. LICHTENSTADT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 928; C. 1918. II. 449) für den zweiten. Gegenüber dem Einwande von ATACK (Journ. Chem. Soc. London 119. 1175; C. 1921. III. 1233), daß eine Verb. vom Typus I. nicht leicht HCl verlieren sollte, wird festgestellt, daß das aus Phenylcarbimid durch HCl entstehende *Phenylcarbamylochlo-rid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCl}$, nicht nur bei 90–100° HCl verliert, sondern auch durch W. oder Na_2CO_3 -Lsg. leicht in das Carbimid zurückverwandelt wird u. daß *Benzhydroxamylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NOH})\text{Cl}$ durch Na_2CO_3 unter B. des Nitriloxys zerlegt wird. — Eine seit ca. 9 Jahren in verschlossener Flasche aufbewahrte Menge *m-Methoxybenzaldoximhydrochlorid* war zu ca. $\frac{1}{2}$ in *m-Methoxybenzamid* umgewandelt. An den Hydrochloriden von Benzaldoxim u. o-Nitrobenzaldoxim konnte innerhalb 3 Monaten ein Zeichen einer derartigen Veränderung festgestellt werden.

Benzaldoxim. α -Hydrochlorid, Sintern 103°, F. 105° (Zers.); *β -Hydrochlorid*, a) aus anti-Aldoxim in sd. trockenem Chlf., Blättchen, Sintern 92°, F. 102° (Zers.), b) aus syn-Aldoxim in Ä., Sintern 104°, F. 108° (Zers.), nach Umkrystallisieren aus trockenem Chlf. Sintern 102°, F. 104° (Zers.). — *p-Methoxybenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, F. 134° (Zers.), *β -Verb.* ebenso. — *3,4-Methylenedioxybenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, F. 170–172° (Zers.), *β -Hydrochlorid*, a) aus α -Verb. durch Kochen mit Bzl. F. 167–169° (Zers.), b) aus dem anti-Aldoxim mit HCl in sd. Bzl., F. 176 bis 178° (Zers.), c) aus syn-Aldoxim ebenso. — *m-Nitrobenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, Sintern 125°, F. 134° (Zers.), *β -Hydrochlorid*, a) aus anti-Aldoxim in sd. Bzl., Sintern 122°, F. 135° (Zers.), b) aus syn-Aldoxim Sintern 125°, F. 136° (Zers.). — *3,4-Dimethoxybenzaldoxim. β -Hydrochlorid*, F. 151° (Zers.). — *m-Methoxybenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, F. 108–110° (Zers.). — *o-Methoxybenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, F. 114°, Zers. 130°. — *o-Oxybenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, F. 153° (Zers.). — *3,5-Dibrom-4-oxybenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, F. 189°, Zers. 195°. — *p-Dimethylaminobenzaldoxim. α -Hydrochlorid*, F. 172° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 1783–1803. London, Univ. Coll.)

SPIEGEL.

Oscar Lisle Brady und Dudley Ridge, *Die Isomerie der Oxime*. Teil XIII. *Phenyläthyl-, Diäthyl- und α -Naphthylcarbamylderivate*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Bei B. von Acylderivv. der aromat. Aldoxime findet nach den bisherigen Unterss. bald Wechsel zwischen syn- u. anti-Form statt, bald nicht, ohne daß sich bisher eine

Regel dafür hätte finden lassen. Die vorliegende Unters. soll zeigen, ob ster. Hinderung durch die Größe der eingeführten Gruppe eine Rolle spielt. Die Verss. mit Einw. von *Phenyläthylcarbamylochlorid* u. *Diäthylcarbamylochlorid* auf die trockenen Na-Salze der *anti*-Oxime in Chlf. schienen z. T. in diesem Sinne zu sprechen, indem in einigen Fällen mit dem ersten die *anti*-Derivv. nicht erhalten werden konnten. (Aus Salzen der *syn*-Oxime konnten die entsprechenden Derivv. meist nicht gewonnen werden, außer beim *p*-Nitrobenzaldoxim, wo die gleichen Derivv. wie aus der *anti*-Form erhalten wurden.) Dagegen lieferte α -*Naphthylcarbimid anti*-Derivv. selbst aus *anti*-Oximen, die mit Phenylcarbimid oder den obigen Carbamylochloriden *syn*-Derivv. geben. α -*Naphthylcarbamyly-syn-aldoxime* wurden aus den entsprechenden *syn*-Oximen gewonnen, ließen sich nicht wie die Phenylcarbamylderivv. durch Kochen mit Lösungsm. in die *anti*-Derivv. überführen. Beide Gruppen verhalten sich bei der Hydrolyse ähnlich den Phenylcarbamylderivv.; aus den *anti*-Derivv. entstehen *anti*-Oxim, α -*Naphthylamin* u. α,β -*Di- α -naphthylcarbamid*, aus den *syn*-Derivv. an Stelle des Oxims das Nitril, bezw. die entspr. Säure.

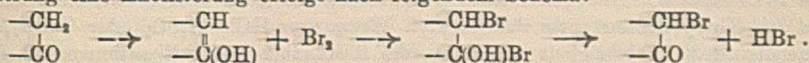


farblose mkr. Prismen (aus PAe.), F. 74°. — *Phenyläthylcarbamyly-3,4-methylen-dioxybenz-anti-aldoxim*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, mkr. Prismen (aus Aceton + W.), F. 109°. — *Phenyläthylcarbamyly-m-nitrobenz-anti-aldoxim*, $C_{16}H_{15}O_4N_2$, gelbe Nadeln (aus Aceton + W.), F. 65°. — *Phenyläthylcarbamyly-p-nitrobenz-syn-aldoxim*, $C_{16}H_{15}O_4N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH$

$\begin{array}{c} N \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5) \\ \text{gelbe Nadeln (aus A.), F. 130°. Entsteht so-} \\ \text{wohl aus dem } anti\text{- wie aus dem } syn\text{-Aldoxim. — } Di\ddot{a}thylcarbamyly-m\text{-nitrobenz-anti-} \\ \text{aldoxim, } C_{15}H_{15}O_4N_2, \text{ farblose Krystalle (aus Xylol), F. 80°. — } Di\ddot{a}thylcarbamyly- \\ \text{p-nitrobenz-syn-aldoxim, } C_{15}H_{15}O_4N_2, \text{ mkr. flache Platten (aus Aceton + W.), F. 146°.} \\ \text{— } Diphenylcarbamyly-p\text{-methoxybenz-syn-aldoxim, } C_{22}H_{18}O_3N_2, \text{ Nadeln (aus Aceton +} \\ \text{W.), F. 143—144°. — } \alpha\text{-Naphthylcarbamylybenz-anti-aldoxim, } C_{15}H_{14}O_2N_2, \text{ mkr.} \\ \text{rechtwinklige Platten (aus Aceton + W.), F. 149°. Gibt mit 2 n. NaOH neben} \\ \alpha\text{-Naphthylamin das } \alpha,\beta\text{-Di-}\alpha\text{-naphthylcarbamid, } C_{21}H_{16}ON_2, \text{ F. 284°. — } \alpha\text{-Naphthyl-} \\ \text{carbamylobenz-syn-aldoxim, mkr. Nadeln (aus w. Bzl. durch Zusatz von PAe.), F. 105°} \\ \text{(Zers.). — } \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-3,4-methylen-dioxybenz-anti-aldoxim, } C_{19}H_{14}O_4N_2, \text{ recht-} \\ \text{winklige Platten (aus Aceton + W.), Sintern 172°, F. 224°. — } \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-} \\ \text{3,4-methylen-dioxybenz-syn-aldoxim, rechtwinklige Platten (aus Aceton + W.), F. 118°.} \\ \text{— } \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-p-methoxybenz-anti-aldoxim, } C_{19}H_{16}O_3N_2, \text{ rechtwinklige Platten} \\ \text{(aus Aceton + W.), F. 160°. — } \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-p-methoxybenz-syn-aldoxim,} \\ \text{mkr. Platten, F. 110° (Zers.). — } \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-m-nitrobenz-anti-aldoxim,} \\ C_{18}H_{15}O_4N_2, \text{ blaßgelbe Nadeln (aus Aceton + W.), Sintern 168°, Verkohlung ca.} \\ 206°. — Entsprechendes } Syn\text{-Aldoxim, gelbe Nadeln, F. 109° (Zers.). — } \alpha\text{-Naphthyl-} \\ \text{carbamyly-p-nitrobenz-anti-aldoxim, mkr. gelbe Filamente, Sintern 197°, F. 222°. —} \\ \text{Entsprechendes } Syn\text{-Aldoxim, blaßgelbe Nadeln, Sintern 178°, Verkohlung 210°. —} \\ \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-o-methoxybenz-anti-aldoxim, } C_{19}H_{16}O_3N_2, \text{ farblose, am Licht gelb} \\ \text{werdende Nadeln (aus Aceton + W.), F. 143° (Zers.). — } \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-} \\ \text{3,4-dimethoxybenz-anti-aldoxim, } C_{20}H_{18}O_4N_2, \text{ farblose Nadeln (aus Aceton + W.),} \\ \text{F. 168° (Zers.). — } \alpha\text{-Naphthylcarbamyly-p-dimethylaminobenz-anti-aldoxim, } C_{16}H_{19}O_2N_2, \\ \text{blaßgelbe flache Platten, am Lichte dunkel werdend (aus Aceton + W.), F. 151°} \\ \text{(Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2163—74. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.}$

Charles Frederick Ward, *Bromierung von die Carbonylgruppe enthaltenden Verbindungen.* a) *Brenztraubensäure.* b) *Acetophenon.* Bei Anwendung besonders gereinigter Brenztraubensäure oder ihres Äthylesters zeigt sich wie bei Essigsäure die Bromierung von einer vorhergehenden Aktivierung durch eine Spur Säure

(H₂SO₄ oder HHal) abhängig, bei Acetophenon (u. Malonester) nicht. Es folgt dann direkte Verb. mit Br zu hellroten Prodd. verschiedener Beständigkeit, bei Essigsäure erst unter Anwendung von Wärme, bei Brenztraubensäure langsam bei gewöhnlicher Temp. zers., bei Acetophenon auch hierbei nur wenige Sek. bestehend. Während sonst der Zerfall direkt zum Br-Deriv. u. HBr führt, ließ sich bei Brenztraubensäure ein ferneres Zwischenstadium beobachten, B. einer festen, farblosen M., anscheinend eines Additionsprod. von beiden, das sich nur allmählich in diese zers. Zuweilen, besonders bei Brenztraubensäure- u. Malonester, geht die Rk., einmal in Gang gebracht, mit fast explosiver Heftigkeit vor sich. Verbb., deren Fähigkeit zur Enolisierung bekannt ist, werden im Vergleich zu anderen CO-Verbb. besonders leicht bromiert u. stets am α -H. Dies stützt die Annahme, daß bei Bromierung eine Enolisierung erfolgt nach folgendem Schema:



Brenztraubensäure. Bei Darst. aus Weinsäure u. KHSO₄ wird die Ausbeute erheblich gesteigert, wenn die Rk. in einem großen Kolben (2 l für 300 g Mischung) bei ständig 220–225° ausgeführt wird. Die Reinigung erfolgte durch Dest. unter vermindertem Druck (Kp.₁₂, 65°), dann von Spuren W. durch wiederholtes Ausfrierenlassen unter jedesmaliger Beseitigung des höher schm. Anteils. Die Säure mischt sich mit Br bei ca. 10°, das Gemisch trennt sich aber bei 0° in 2 Schichten, u. bei weiterer Abkühlung kristallisiert die farblose Brenztraubensäure; bei Ggw. einer Spur H₂SO₄ oder HBr erstarrt dagegen die ganze M. innerhalb weniger Min. zu hellroter Krystallmasse, die allmählich schm., sich in eine blaßgelbe Gallerte, dann in eine harte, an feuchter Luft stark rauchende M. farbloser Krystalle verwandelt; diese schm. bei 60–70°, entwickelt viel HBr u. verwandelt sich schließlich bei Abkühlung in farblose Substanz vom F. 56–59°. Die gleiche Umwandlung erfolgt bei gewöhnlicher Temp. u. sogar in Kältemischung, wenn trockene Luft oder CO₂ übergeleitet wird oder das Prod. vom F. 60–70° in Ä. gel. u. dieser schnell verdampft wird. — Für Darst. der **Brombrenztraubensäure**, C₆H₅O₂Br, ist am besten Behandlung äquimolekularen Gemisches von Brenztraubensäure u. Br₂ in kleinen Anteilen bei 50° in einem schnellen Strom trockener Luft oder CO₂, Extraktion der M. mit h., aber nicht sd. Bzl. u. Umkrystallisieren der bei Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus h. Bzl. oder Chlf. Büschel unregelmäßiger Blättchen, aber auch lange, rechtwinklige (aus Bzl.) oder hexagonale (aus Chlf.) Prismen, F. 59°, ll. in W., A., Aceton, Ä., wl. in Bzl. u. Chlf., fast unl. in PAe. u. CCl₄. Bei beginnender Krystallisation (aus Bzl.) prächtige violette Fluorescenz. In wss. Lsg. reduziert die Säure schnell Fehlingsche Lsg., gibt Nd. mit essigsaurom Phenylhydrazin, gibt mit AgNO₃ k. keine Rk., bei Erwärmen AgBr. — **Äthylester der Brombrenztraubensäure**, Kp.₁₀ 98–100°, D. >1, durch W. schnell verseift, gibt mit C₆H₅·NH₂ verschiedene Prodd., scheint sich bei Erwärmen für sich oder in Ä. mit Zn oder Mg zu kondensieren. — Brenztraubensäure u. das Br-Deriv. (viel weniger

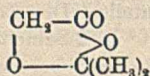
Säure	Alkali	Farbe	Bei Verd. mit 250 ccm W.	Nach Zusatz von Essigsäure
Brenztraubensäure	NaOH	dunkelcarmoisin	indigoblau	gelb, dann grün
"	Na ₂ CO ₃	nach 2 Min. rosa	blaßrosa	farblos
"	NH ₄ OH	{ nach 1 Min. hell- blau, dann violett	blau	"
Bromderiv.	NaOH	braun	{ smaragdgrün, dann blau blasser	blaßgelb
"	Na ₂ CO ₃	blaßrosa		farblos
"	NH ₄ OH	braun	keine charakterist. Änderungen	

empfindlich) geben mit *Nitroprussidnatrium* in Ggw. von Alkali je nach Umständen verschiedene Färbungen. Mit Lsg. von ca. 4 Tropfen der ersten oder wenigen Krystallen des zweiten in ca. 1 ccm W., 4 ccm der 5%ig. Alkalilsg. u. 2 ccm 5%ig. Lsg. des Reagenses wurden die in der Tabelle enthaltenen Resultate beobachtet.

Bromacetophenon wird am besten dargestellt, indem zu einer Lsg. von Acetophenon in CCl_4 bei $>45^\circ$ Lsg. von Br in CCl_4 in ständigem langsamem Fluß zugefügt wird. Dabei tritt das rote Additionsprod. nicht auf, wohl aber bei ca. 25° , noch deutlicher bei gewöhnlicher Temp., wobei der Zusatz von Br-Lsg. allmählicher erfolgen muß. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2207—13. Nottingham, Univ. Coll.)

SPIEGEL.

Richard Willstätter und Franz Königsberger, *Über Acetonverbindungen von α -Oxysäuren*. Die cycl. Acetale des Acetons mit α -Oxysäuren entstehen leicht aus den Komponenten unter der katalyt. Wrkg. von HCl , H_2SO_4 oder CuSO_4 , u. zwar nimmt die Leichtigkeit der B. u. die Beständigkeit der Reaktionsprodd. mit wachsender Substitution der Carbinolgruppe zu. Die Ursache dürfte in der steigenden räumlichen Annäherung der beiden OH-Gruppen zu erblicken sein, ohne daß diese, wie BöSEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 525 ff.; C. 1922. III. 255) annimmt, unbedingt in einer Ebene liegen müßten. Die neuen Verb. können als



reaktionsfähige Formen der Oxysäuren synthet. Verwendung finden. — *Acetonglykolsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ (nebenst.). Aus Glykolsäure in Aceton mit H_2SO_4 bei -5° , Ausbeute 3 g. Angenehm riechendes Öl, Kp_{11} 41° , D_{20}^{20} 1,0857, ll. in A., Ä.,

CS_2 , unl. in PAe. Wird von W. schnell hydrolysiert. — *rac. Acetonmandelsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Kann wie Acetoglycerin nach E. FISCHER u. PFÄHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1606; C. 1920. III. 826) erhalten werden. Besser jedoch tropft man in die Lsg. der Mandelsäure in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Aceton unter starker Kühlung (Temp. nicht über -5°) Monohydrat (60% der Mandelsäure) u. gießt nach 5 Min. in Sodalslg. Ausbeute quantitativ. Spieße aus PAe., F. $47,5-48^\circ$, Kp_{11} 135° , von campherähnlichem Geruch, sl. in A., Ä., Bzl., wl. in k. PAe., unl. in k. W., wird von h. W. u. k. verd. NaOH hydrolysiert. — *d*- u. *l*-Acetonmandelsäure, F. $73,5^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +94,41^\circ$ bzw. $-94,78^\circ$ (in Essigester). Löslichkeit wie bei der rac. Verb. — *Acetonbenzilsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Mit H_2SO_4 bei 0° . Ausbeute 95%. Würfel aus A. + W., F. 48° , sl. in A. u. Ä., fast unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2107—9. München.)

LINDENBAUM.

Nicholas Michael Cullinane, *Chromoisomerie in der Stilbenreihe*. Vf. wurde durch die Beobachtung, daß *4-Nitro-2-amino-4'-methoxystilben* in einer gelben u. einer roten Form existiert, veranlaßt zur Unters. verschiedener Nitrooxystilbene in dieser Hinsicht. Von den p-Oxynitrostilbenen treten *4-Nitro-4'-oxystilben* u. *4-Nitro-4'-methoxystilben* in einer goldgelben u. einer grüngelben Form auf, welche letztere nicht beständig war u. leicht in die erstere überging. Beide sind von gleichem F. Die *Acetylverb.* existieren nur in einer gelben Form. Ebenso wurde *2,4-Dinitro-4'-oxystilben* in 2 Formen von gleichem F., einer roten u. einer gelben, erhalten. Die gelbe geht leicht in die rote über. Das *2,4-Dinitro-4'-acetoxystilben* besteht nur in einer Modifikation. — Bei den untersuchten o-Oxystilbenderivv. wurde immer nur eine Form beobachtet. *2,4,6-Trinitro-2'-oxystilben* ist gelb. Das Reaktionsprod. aus p-Nitrophenylessigsäure u. Salicylaldehyd in Ggw. von etwas Piperidin bestand vorwiegend aus *3-p-Nitrophenylcumarin* neben einer geringen Menge Öl, das durch Acetanhydrid in *4-Nitro-2'-acetoxystilben* überging. — m-Oxystilbene wurden auch nur in einer Form erhalten, *4-Nitro-*, *2,4-Dinitro-* u. *2,4,6-Trinitro-3'-oxystilben* sind gelb. — *3-Nitro-4'-oxystilben* ist farblos (nur eine Form), woraus hervorgeht, daß die in p-Stellung stehende Nitrogruppe die Färbung im *4-Nitro-4'-oxystilben* verursacht. Durch Kondensation von m-Nitrophenylessigsäure u. Salicylaldehyd

wurde nur *3-m-Nitrophenylcumarin* erhalten u. *4,4'*- u. *4,3'*-*Dinitrostilben* krystallisieren nur in einer Form. — Vff. geben dann in einer Tabelle die Farbe der Lsg. dieser Verbb. in Bzl., Eg. u. Trichloressigsäure wieder (s. Original). Die Färbung hängt von der Natur des Lösungsm. ab u. muß der B. von Additionsverbb. zugeschrieben werden, die in einigen Fällen isoliert werden konnten. — *o*-Nitroptoluylsäure u. ihr Äthylester konnte mit *p*-Oxybenzaldehyd in Ggw. von Piperidin nicht kondensiert werden, ebenso nicht *m*-Nitrophenyllessigsäure mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd. *2,4*-Dinitrophenyllessigsäure wurde durch Piperidin auch bei niedriger Temp. zers. u. gab quantitativ *2,4*-*Dinitrotoluol*.

Experimentelles. Zur Herst. der Mononitrostilbenderivv. wurden Mononitrophenyllessigsäuren in Ggw. von Piperidin mit Aldehyden kondensiert. (Vgl. PFEIFFER u. SERGIEWSKAJA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1107; C. 1911. I. 1843.) — *4-Nitro-4'-oxystilben*, Kondensationstemp. 140°, gelbe Blätter, F. 204°, ll. außer in Bzl. u. Lg. Gibt in konz. alkoh. Lsg. bei langsamer Verdunstung des A. bei gewöhnlicher Temp. die Verb. $C_{14}H_{11}O_5N$, $2C_2H_6O$, schwarze Nadeln, F. 158°, u. bei Verd. der h. Lsg. mit wenig W. die rote Verb. $C_{14}H_{11}O_5N$, C_2H_6O . Gehen beide beim Erhitzen oder längeren Stehen unter Verlust von A. in ein kanariengelbes Pulver über, F. 100°. Letzteres geht durch Auflsg. in k. verd. Bzl., Zusatz von PAe. u. schnelles Verdampfen der Lösungsmm. in grüngelbe Blättchen über. Die gelbe Form ist die stabilste. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{13}O_4N$, gelbe Platten, F. 182–184°, wl. in Ä. u. A., etwas mehr in Bzl., ll. in Chlf., Eg. oder Aceton. Konz. H_2SO_4 löst mit violetter Farbe. — *2,4-Dinitro-4'-oxystilben*, aus *2,4*-Dinitrotoluol u. *p*-Oxybenzaldehyd in Ggw. von Piperidin bei 150°, F. 158°, kann in geringerer Ausbeute auch aus *2,4*-Dinitrobenzaldehyd u. *p*-Kresol erhalten werden. Aus mäßig konz. h. Eg. tiefrote Prismen, aus mit W. verd. k. Eg. tiefgelbe Nadeln. Konz. H_2SO_4 oder alkoh. Na_2CO_3 löst violett. — *3-p-Nitrophenylcumarin*, gelbliche Schuppen, F. 262°, fast unl. in Chlf., Aceton, A., wl. in sd. Eg. u. ll. in Nitroblz. oder Tetrachloräthan. — *4-Nitro-2'-acetoxystilben*, $C_{16}H_{13}O_4N$, gelbe Prismen, F. 135°, mäßig l. in A. u. Bzl., ll. in Eg., Chlf. u. Aceton. — *2,4,6-Trinitro-2'-oxystilben*, $C_{14}H_9O_7N_3$, aus Trinitrotoluol bei 160°, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 148°. — *4-Nitro-3'-oxystilben*, $C_{14}H_{11}O_5N$, Kondensationstemp. 110°, aus A. gelbe Nadeln, F. 188° (Zers.), ll. in Aceton u. Eg., wl. in Ä., Chlf. u. CCl_4 . — *2,4-Dinitro-3'-oxystilben*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$, aus Dinitrotoluol bei 140°, aus Eg. gelbe Prismen, F. 194°, wl. in A. u. Chlf., ll. in Aceton. — *2,4,6-Trinitro-3'-oxystilben*, $C_{14}H_9O_7N_3$, aus Eg. gelbe Blättchen, F. 205°, (Zers.), wl. in Chlf. u. A., ll. in Aceton u. Eg. — *3-Nitro-4'-oxystilben*, $C_{14}H_{11}O_5N$, Reaktionstemp. 160–170°, aus A. Nadeln, F. 210°. — *3-m-Nitrophenylcumarin*, $C_{15}H_9O_4N$, bei 160–170°, aus Eg. Nadeln, F. 254°, wl. außer in h. Nitroblz. oder Tetrachloräthan. — *4,4'-Dinitrostilben*, aus *p*-Nitrophenyllessigsäure u. *p*-Nitrobenzaldehyd bei 120°, aus Eg. schwachgelbe Nadeln. F. 234–235°. — *4,3'-Dinitrostilben*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, mit *m*-Nitrobenzaldehyd bei 100°, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 155°, wl. in A. mit grüner Farbe, l. in Chlf., Bzl. u. Aceton, in letzterem mit grüner Farbe. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2053–60. Aberystwyth, EDWARD DAVIES Chem. Labor.)

BOCK.

Charles Moureu, Charles Dufraisie und Colin Mackall, *Über das Phenyläthinyldiphenylcarbinol*, $C_6H_5C : C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Veranlaßt durch die Veröffentlichungen von HESS u. WELTZIEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2511; C. 1922. I. 23) u. von MEYER u. SCHUSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 815. 819; C. 1922. I. 1142), teilen Vff. die Ergebnisse ihrer Unters. mit, die zum Ziele hatte festzustellen, welche Beeinflussung die OH-Gruppe des Triphenylcarbinols beim Ersatz einer Phenylgruppe durch den Phenyläthinyrest $C_6H_5 \cdot C \equiv C -$ erleidet, weiter, wie sich alsdann die Acetylenbindungen verhalten, u. schließlich, ob das dem Triphenylmethyl analoge Radikal $C_6H_5 \cdot C : C(C_6H_5)_2 -$ isolierbar wäre. A. Die Alkoholgruppe konnte

weder mit Benzoylchlorid noch mit Essigsäureanhydrid nachgewiesen werden, wohl aber wurde mit C_6H_5MgBr reichliche Gasentw. erhalten, wodurch Vf. das Vorliegen der Verb. $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ nachgewiesen zu haben glauben. — Beim Vers. durch Behandlung mit A. u. H_2SO_4 den Äthyläther darzustellen, wurde, wie dies bereits MEYER u. SCHUSTER (l. c.) zeigen konnten, das gelbe *Phenylbenzalacetophenon* erhalten. Analog wurde jedoch mit CH_3OH ein weißes Prod., F. 124–125°, dargestellt, das noch unaufgeklärt ist. — Mit PCl_5 u. PBr_5 wurden die wenig beständigen Halogenverbb. erhalten. — B. Die Acetylenbindungen sind weitgehend verändert. Die Halogenverbb. werden von Brom träge angegriffen, wobei unerwartet HBr (bis $\frac{2}{3}$ Mol. HBr für Br_2) entweicht, ohne daß Prodd. der Einw. gefaßt werden konnten. — Auch bei der Einw. von Br auf das Carbinol entweicht HBr ; Jod wirkt sehr träge ein, in beiden Fällen entstanden Harze. — C. Weder die Benzoylverb. des Carbinols konnte mit Benzoylchlorid oder -bromid dargestellt werden, noch die Acetylverb. — Bei der trägen Einw. von Br in Lsgg. von CS_2 oder CCl_4 entweicht gleichfalls HBr . — Mit Jod entstehen Harze.

Experimentelles. *Chlorwasserstoffsaurer Ester*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(Cl)(C_6H_5)_2$. Aus dem Carbinol in Bzl. mit PCl_5 bei 0°. Aus A. u. Ä. weiße Krystalle, F. 70–71°; ll. in Ä., Bzl. u. PAe., swl. in k. A.; sehr zersetzlich, selbst im Vakuum u. im Dunkeln. W. in Acetonlsg. regeneriert das Carbinol, sd. alkoh. Lsg. führt zum *Phenylbenzalacetophenon*. Br in CCl_4 -Lsg. liefert unter HBr -Entw. ein öliges Prod. — *Bromwasserstoffsaurer Ester*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(Br)(C_6H_5)_2$. In PAe. mit PBr_5 bei –10°. F. 72–73°. Äußerst zersetzlich. In Lsg. von $Chlf.$ bei –10° wird Br absorbiert; bei –5° entweicht HBr (1 Mol. für Br_2); es resultiert ein Öl. — Bei der Einw. von Br auf Phenylbenzalacetophenon in $Chlf.$ im Sonnenlicht entweicht HBr unter B. weißer Krystalle vom F. 130–131°. Im Tageslicht wurden 2 krystallin. Körper, FF. 183–184° u. 90–96° erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 934–42. Paris, Collège de France.)

SIELISCH.

L. J. Simon, *Über die Chromschwefelsäureoxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe und die wahre Auffassung des Graphits*. An Hand einer tabellar. Zusammenstellung wird festgestellt: 1. Die Oxydation *aromat. KW-stoffe* mit $Ag_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 ergibt — die flüchtigsten Glieder der Reihe ausgenommen — richtige Werte. — 2. Die Oxydation mit CrO_3 u. H_2SO_4 liefert immer zu niedrige Werte. Der Fehlbetrag hängt von der Struktur ab (Unterschied zwischen Diphenyl u. Acenaphthen, Anthracen u. Phenanthren). Der Wert für den Ausdruck $n \frac{C-c}{C}$

(n = Zahl der C-Atome, C = berechneter, c = beobachteter Wert für C) schwankt zwischen 1 u. 1,5, nur für Naphthalin u. Phenanthren ist er ca. 2,5. — 3. Die Oxydation *nicht aromat. KW-stoffe* mit $Ag_2Cr_2O_7$ ergibt immer zu niedrige Werte, um so niedriger, je mehr sich der KW-stoff der gesätt. acycl. Reihe nähert. Die *aromat. KW-stoffe* nehmen also eine Sonderstellung ein.

Graphit wird mit $Ag_2Cr_2O_7$ wie *aromat. KW-stoffe* völlig vergast zum Unterschied von anderen C- u. Kohlearten natürlicher u. künstlicher Herkunft. Das entspricht durchaus der Auffassung des Graphits von DEBYE u. SCHERRER als Prototyp *aromat. Verb.*, in denen eine C-Valenz von den drei anderen verschieden ist. Das Graphitmol. besteht aus denselben Sechsringen wie die *aromat. Verb.* Damit im Einklang steht auch, daß die Oxydation mit CrO_3 durchschnittlich um $\frac{1}{3}$ zu niedrige Werte liefert. Von 6 C-Atomen zeigen offenbar 2 ein besonderes Verh. Sie werden nicht vergast, jedoch völlig gel.; in welcher Form, steht noch nicht fest; Essigsäure bildet sich nicht. — Die von KOHLSCHÜTTER durch Oxydation von Graphit erhaltene Verb. $C_{13}H_6O_8$ entspricht obigen Befunden. — Graphit unterscheidet sich von anderen C-Arten zweifellos durch seine Konst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 265–68.)

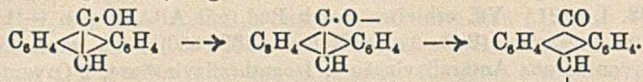
LINDENBAUM.

John Hall und Arthur George Perkin, *Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone*. Teil II. (Vgl. PERKIN und WHATTAM, Journ. Chem. Soc. London 121. 289; C, 1922. I. 1191.) Vf. erhielten durch Red. mit Al-Amalgam — beschrieben von COHEN u. ORMANDY (Brit. Assoc. Report 1889. 550) — u. verd. NH_3 mit u. ohne Zusatz von A. aus Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure, 2-Oxyanthrachinon, Alizarin oder aus den Anthranolen dieser Verb. leicht die entsprechenden *Oxyanthracene* in guter Ausbeute, u. Anthranol ging auf diese Weise in Anthracen über. Von den Oxyanthracenen ist die erhaltene 2,6-Verb., F. 297°, mit der von SCHÜLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1807) beschriebenen Verb. von F. 260—270° u. die 1,2-Verb., F. 160—162°, mit der von LAGODZINSKI (LIEBIGS Ann. 342. 104; C. 1905. II. 1594) erhaltenen Verb. von F. 131° identisch. Beide Oxyanthracene sind farblos, manchmal von schwach grünem Schimmer u. sind früher nicht rein dargestellt worden. 2,7-Anthradiol ähnelt der 2,6-Verb., gibt jedoch ein *Bisazobenzolderiv.* von etwas roterer Nuance. Aus Anthrapurpurin kann auf angegebene Weise das 1,2,7-Anthatriol erhalten werden. Vf. stellten fest, daß diejenigen Oxyanthrachinone, die durch Zn-Staub u. NH_3 keine Anthranole liefern wie 1-Oxyanthrachinon, Anthrarufin, Purpurin u. Chinizarin, durch die obige Methode nicht in Oxyanthracene übergeführt werden.

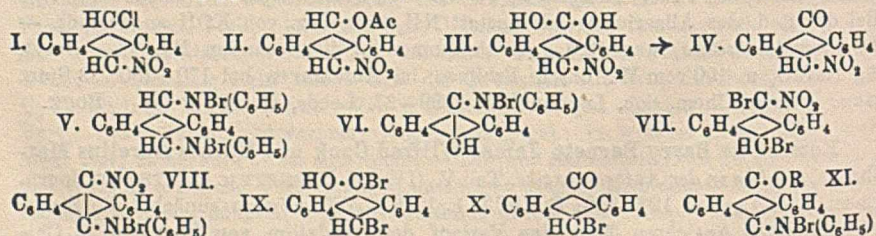
Experimentelles. 2,7-Dioxyanthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, aus Bzl. Nadeln, die beim Erhitzen bei 250° dunkel werden u. bei 280—285° unter Schwarzfärbung schmelzen. Die alkoh. u. essigsäure Lsg. zeigt violette Fluorescenz, H_2SO_4 färbt orangerot, in der Hitze blaugrün. Gibt mit alkoh. FeCl_3 eine braungüne Farbe. *Disazobenzolderiv.*, hochrotes Pulver, unl. in Alkalien, l. in H_2SO_4 mit grüner Farbe. — 2,7-Diacetoxyanthracen, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus Essigsäure Blättchen, F. 282°, wl. in sd. A., leichter l. in Essigsäure u. wird in dieser Lsg. durch Zusatz von 33%ig. HCl u. Kochen hydrolysiert. 2,7-Dimethoxyanthracen, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, aus vorst. Verb. in sd., H_2SO_4 -haltigem CH_3OH , aus A. u. Essigsäure Blättchen, F. 216—217°. Zeigt in alkoh. Lsg. oder in Essigsäure violette Fluorescenz, H_2SO_4 färbt orange-gelb. 2,7-Diäthoxyanthracen, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$, aus A. u. Essigsäure Krystalle, F. 192—193°. — 2,6-Dioxyanthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, ll. in A. oder Essigsäure, diese Lsgg. sind von blauer Fluorescenz, während die schwach gelben alkal. Lsgg. eine grüne Fluorescenz zeigen, die an der Luft jedoch schnell verschwindet. H_2SO_4 färbt orangefarben, in der Hitze blauviolett, alkoh. FeCl_3 braun. 2,6-Diacetoxyanthracen, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus viel Essigsäure Blättchen, F. 260—261°. 2,6-Dimethoxyanthracen, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, aus Essigsäure Blättchen, F. 255—256°. 2,6-Diäthoxyanthracen, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F. 230 bis 231°. *Bisbenzolaso-2,6-dioxyanthracen*, kastanienfarbenes Pulver, das sich in A. mit blauer Farbe löst. H_2SO_4 -Lsg. ist blaugrün gefärbt. — 1,2-Dioxyanthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Blättchen, ll. in A. oder Essigsäure mit gelber Tönung. Die orangefarbenen, alkal. Lsgg. werden an der Luft schnell blau u. schließlich schwarz. Gibt mit alkal. Pb-Acetat einen schwach braunen Nd. u. mit FeCl_3 eine braune Lsg. *Diacetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus A. + Essigsäure Nadeln, F. 157—157,5. Der Dimethyläther konnte mit den üblichen Mitteln nicht erhalten werden. — 2-Anthrol, schwach grünes, amorphes Prod. *Acetylverb.*, F. 195—196°. *Dimethyläther*, F. 145—146°. — Bei der Red. des Alizarins wurde anstatt NH_3 eine Lsg. von KOH angewandt. — *Isoanthraflavinsäure*, aus 12,5 g Anthrachinon-2,7-disulfosäurem Na, 15 g Baryt, 2 g NaClO_2 u. 100 ccm W. durch Erhitzen im Autoklaven bei 170—180° 33 Sidn. lang. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2029—37. Leeds, Univ.) BOCK.

Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews, *Studien in der Anthracenreihe*. Teil V. (IV. vgl. BARNETT u. MATTHEWS, Journ. Chem. Soc. London 123. 380; C. 1923. I. 1225.) Vf. erörtern zunächst die bisher vorgebrachten Ansichten über den Verlauf der Oxydation von Phenolen zu Chi-

nonen u. geben folgendem Schema den Vorzug, das, sinngemäß auf die Oxydation des Anthranols angewandt, folgendermaßen aussieht:



Vff. behandeln dann weiterhin die Frage der Wiederherstellung der „Brücken“-Bindung in Dihydroanthracenderivv. Im Chlornitrodihydroanthracen (I) u. dem entsprechenden Acetat (II.) erfolgt dieses unter Abspaltung von HCl u. Essigsäure in Ggw. von k. Pyridin unter Übergang in Nitroanthracen. Durch Einw. von Alkali auf I. u. II. wurde ebenfalls Nitroanthracen erhalten, bei Ausführung der Hydrolyse in saurer Lsg. (mit H_2SO_4 -haltigem Eg.) entstand jedoch Dianthron. Die B. der letzteren Verb. aus Anthracen u. HNO_3 konnte daher über Nitrodihydroanthranol unter Mitwrkg. von HNO_3 erfolgen. Um dieses festzustellen, wählten Vff. als Hydrolysisierungsmittel für I. u. II. HNO_3 zerstörende HJ, erhielten jedoch nicht das Anthranol, sondern Anthracen, woraus hervorgeht, daß im Falle des Nitrodihydroanthranols die Wiederherst. der „Brücke“ unter Abspaltung von HNO_3 erfolgt u. daß die B. von Dianthron auf direkte Oxydation des Anthracens durch HNO_3 zurückzuführen ist. Nitrodihydroanthranolmethyläther geht durch Alkali wie durch k. Pyridin unter Verlust von CH_3OH quantitativ in Nitroanthracen über. — Das durch Nitrierung von Anthron in Essigsäure entstehende Nitroanthron (IV.) konnte durch Addition von HNO_3 an die Enolform des Anthranols (III.) mit nachfolgender Abspaltung von W. entstehen. Aber auch die Nitrierung der Anthranylmethyl- u. Äthyläther führte nicht zur B. von Zwischenprodd. des Typs III., sondern zu einer Mischung von IV. (durch Abspaltung von 1 Mol. Alkohol) u. Dianthron (durch Oxydation) im ungefähren Verhältnis 2 : 1. Nach dieser Feststellung halten es Vff. für unwahrscheinlich, daß die Nitrierung durch die Enolform des Anthranols verläuft. — 9,10-Dibromdihydroanthracen geht schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. der Brückenbindung in 9-Bromanthracen über. Mit Pyridin bildet die erstere Verb. jedoch ein Pyridiniumsalz (V.), das auch durch Einw. von Pyridin u. Br auf Anthracen erhalten werden kann u. beim Erwärmen mit Pyridin unter B. der Brückenbindung in Anthranilpyridiniumbromid (VI.) übergeht. — Aus 9-Nitroanthracen kann zwar kein Dibromid (VII.) erhalten werden, man muß diese Verb. jedoch als Zwischenprod. annehmen in der Rk. zwischen Nitroanthracen, Pyridin u. Br, die zum Nitroanthranilpyridiniumbromid (VIII.) führt, u. bei der Bromierung von Nitroanthracen in anderen Lösungsm., wo unter Verlust der Nitrogruppe Dibromanthracen entsteht. In beiden Fällen ist die Neigung zur Wiederherst. der „Brücke“ sehr groß. Durch die Nitrogruppe wird letztere stabilisiert, weshalb auch 9,10-Dinitroanthracen mit Br nicht reagiert. — Durch Bromierung von Anthron könnte über IX. unter Abspaltung von HBr Bromanthron (X.) gebildet werden. Der Mechanismus der Rk. konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Mit berechneter Menge Br in Pyridin entstand eine N-haltige Verb. unbekannter Konst., mit der Hälfte Br Anthranilpyridiniumbromid, identisch mit dem durch Einw. von Pyridin

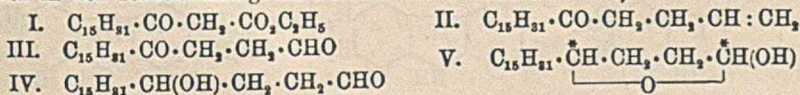


auf X. erhaltenen Prod. Werden die Äther von IX. mit berechneter Menge Br in dieser Weise behandelt, entstehen *Alkoxyppyridiniumsalze* (XI).

Experimentelles. *Acetat* (II.), aus Bzl. + Ä. oder aus Chlf. + PAe. Krystalle. Die alkoh. Lsg. ist gelb gefärbt, wird jedoch infolge B. von *Nitroanthracen* beim Erwärmen dunkler. — *Methyläther des Anthranols*, aus sd. Lsg. von 50 g Anthon u. 350 ccm A., Zusatz kleiner Mengen 30%ig. wss. KOH-Lsg. u. 90 g Toluol-p-sulfosäuremethylester in 50 ccm w. A. 40 Min. lang, aus A. Krystalle, F. 97–98°. — *Nitroanthron* (IV.) neben *Dianthron*, aus 10 g vorst. Esters in 40 ccm Eg., Zusatz von konz. HNO₃ von D. 1,42 (1 Mol. verd. mit 5-fachem Vol. Eg.) 2 Stdn. lang u. Kochen des gebildeten gelben Nd. mit 600 ccm 3%ig. NaOH-Lsg., wobei IV. aus der Lsg. gewonnen wird, während *Dianthron* ungel. bleibt. — *Methoxyanthranilpyridiniumbromid*, aus Anthranilmethyläther u. k. bromhaltigem Pyridin. Zers. bei etwa 195°, wl. in k., ll. in h. W. Mit NaOH-Lsg. von 80° bildet sich ein roter Nd. Wird durch HCl leicht entmethyliert. Pikrat, C₂₆H₁₈O₈N₄, aus viel W. goldgelbe Nadeln, F. 183–185°. — *Äthoxyanthranilpyridiniumbromid*, aus W. u. A. + Ä. gelbe, krystallin. Pulver, F. 215° (ab 205° Dunkelfärbung). Der rote Nd. mit NaOH tritt schon bei 50° auf. Pikrat, C₂₇H₂₀O₈N₄, aus viel W. goldgelbe Nadeln, F. 187–189°. — *Anthronilpyridiniumbromid*, aus verd. HBr u. A. + Ä. orangefarbene Krystalle, F. 187–189°. — *Dianthranildimethyläther*, aus Bzl. + PAe. u. Essigsäure Krystalle, F. 247°. Wird durch HCl in Eg. nicht entmethyliert, wohl aber durch wasserfreies FeCl₃ in Essigsäure, wobei gleichzeitig Oxydation zu *Dianthrachinon* erfolgt. — *Dianthron*, aus *Nitroanthron*, Eg. u. HJ (D. 1,7) durch 2–3 Min. langes Kochen, ferner aus *Bromanthron* in derselben Weise oder durch Behandlung mit H₂S in Eg. durch 10 Min. langes Kochen oder durch Einw. einer sd. wasserfreien, alkoh. Lsg. von Na-Acetessigester (10 Min.) oder durch C₆H₅HgJ (2 Stdn.); in letzterem Falle entstand daneben etwas *Anthrachinon* u. *Anthron*. — *Dichloranthracen*, aus *Anthron* u. der doppelten Gewichtsmenge PCl₅ (16 Stdn., Wasserbad), aus *Methyläthylketon* gelbe Nadeln, F. 209 bis 210°. — Verb. C₁₄H₁₇O₄P, wahrscheinlich aus *Anthranilphosphat*, aus 10 g *Anthron*, 50 ccm Pyridin u. 4,5 g PCl₅ durch 30 Min. langes Erwärmen, aus Pyridin gelbliches Krystallpulver, F. 303° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 1994–2003. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.)

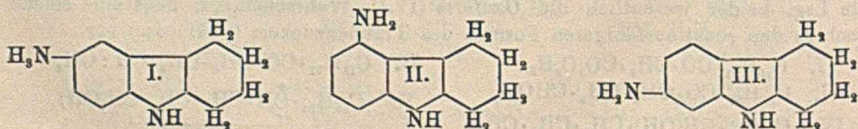
BOCK.

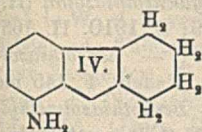
Burckhardt Helferich und Hans Köster, Über Oxocyclodesmotropie bei dem γ -Oxy-n-nonadecylaldehyd. (γ -Oxyaldehyde, V.). (IV. vgl. HELFERICH u. GEHRKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2640; C. 1922. I. 196). Zum Studium der Desmotropie bei γ - u. δ -Oxyaldehyden wurde ein bei gewöhnlicher Temp. fester Vertreter dieser Körperklasse synthetisiert. Als Zwischenstufe diente das ungesätt. Keton II., dessen Darst. aus dem Ester I. über dessen Allylderiv. nicht, wohl aber aus dem Allylacetessigester über dessen (nicht isolierte) Palmitylverb. gelang. Durch Ozonspaltung liefert II. den Aldehyd III., nach vorheriger Red. zum Carbinol den gesuchten γ -Oxyaldehyd IV., bezw. V. Frisch dargestellt, umgeschmolzen u. in Lsg. besteht dieser aus einem niedrig u. unscharf schm. Gemisch verschiedener Formen. Der F. steigt beim Lagern, u. man kann eine scharf bei 64° schm. Form isolieren, in der zweifellos die oder vielmehr eine reine *Cycloform* (V.) vorliegt. Infolge der beiden a. C-Atome sind nämlich 2 Racempare möglich. Das Gemisch wie auch das reine Prod. reagieren mit gleich guter Ausbeute mit C₂H₅MgBr, also enthält die Lsg. beider wesentlich die *Oxoform* (IV.). Wahrscheinlich liegt eine solche auch in den reaktionsfähigeren Formen des Traubenzuckers (γ -Glucose) vor.



Versuche. *Palmitylacetessigester*, $C_{33}H_{64}O_4$. Aus Na-Acetessigester u. Palmitylchlorid in A. (Eiskühlung, 5 Std.). Aus A., F. 36–36,5°. Weinrote Färbung mit $FeCl_3$. — *Palmitylessigester*, $C_{30}H_{58}O_3$ (I). Aus der vorigen Na-Verb. mit W. (Wasserbad, $\frac{3}{4}$ Stdn.). Aus A., F. 37–38°, der beim Lagern bis auf 41° steigt. Weinrote Färbung mit $FeCl_3$. — Cu-Salz, $C_{40}H_{74}O_6Cu$. Hellgrüne Nadeln, F. 111°. — Durch alkal. Verseifung gibt I. β -Heptadekanon, F. 48°; *Ssmicarbazon*, $C_{18}H_{37}ON_2$, F. 127°. — *1-Phenyl-3-pentadecyl-5-pyrazolon*, $C_{34}H_{58}ON_2$. Aus I. mit Phenylhydrazinchlorhydrat + etwas konz. HCl (150–160°, 1 Stde.). Aus A., dann Ä., F. 75°. Gibt mit HNO_3 einen orangeroten Nd., mit $FeCl_3$ einen blauen Farbstoff. — *2-Methyl-deriv.*, $C_{15}H_{40}ON_2$. Nadeln aus Lg., F. 66°, ll. in Chlf., Eg., A., Bzl. Braunrote Färbung mit alkoh. $FeCl_3$. Gibt mit HNO_3 hellgrüne Nadeln, die eine smaragdgrüne alkoh. Lsg. liefern. — *4,4'-Bis-[1-phenyl-3-pentadecyl-5-pyrazolon]*(?), $C_{48}H_{77}O_2N_4$. Aus I. mit freiem Phenylhydrazin neben dem obigen Pyrazolon. Krystallin., F. 238°, wl. außer in Chlf. — *Pentadecyl- γ -butenylketon*, $C_{30}H_{58}O$ (II). Aus Na-Allylacetessigester u. Palmitylchlorid in Ä. u. Verseifung mit KOH neben Palmitinsäure. Aus A., F. 52°. — *Semicarbazon*, $C_{21}H_{41}ON_2$. Aus Lg., F. 80°. — γ -*Oxo-n-nonadecylaldehyd*, $C_{18}H_{36}O_2$ (III). Aus II. in Eg. mit Ozon u. Behandeln mit Zn-Staub in Ä. Aus verd. A., F. 60–65°. Färbte fuchsinschweflige Säure, reduziert ammoniakal. Ag- u. Fehlingsche Lsg. — *Pentadecyl- γ -butenylcarbinol*, $C_{30}H_{60}O$. Aus A., F. 50°. — γ -*Oxy-n-nonadecylaldehyd*, $C_{18}H_{38}O_2$ (IV. u. V.). Durch Ozonisieren des Carbinols, wie oben. $Kp_{0,6}$ 169–173°. Krystallin, wachsähnlich. F. 37°, steigt in 24 Stdn. auf 41–42°, in 14 Tagen auf 48°. Ein bei 41,5° schm. Destillat besaß $D_{46,40}^{20}$ 0,86986, $n_D^{46,40}$ = 1,4497. Aus einer Lsg. von 1 g Destillat in 2 cem reinem Xylol scheiden sich im Laufe einer Woche lockere Prismen der reinen hochschm. Form, F. 64°, aus, während die Mutterlauge das tiefschm. Gemisch hinterläßt. Die Schmelze der Krystalle von F. 64° erstarrt wieder zu der tiefschm. M., deren F. sich allmählich wieder auf 53° erhöht. Der dest. Aldehyd löst sich schon in 2, der bei 64° schmerst in 40 Teilen k. Xylol. Mit fuchsinschweflicher Säure reagiert das Gemisch intensiv, der reine hochschm. Aldehyd nicht. Fehlingsche Lsg. wird von beiden Formen nicht reduziert. — *Heneicosandiol-3,6*, $C_{21}H_{44}O_2$. Aus IV. (V) mit 3 Mol. C_4H_5MgBr in Ä. Aus Ä., F. 95°. — *Diacetylverb.*, $C_{25}H_{48}O_4$. Aus A., F. 48°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2038–94. Berlin u. Frankfurt a. M.) LINDENBAUM.

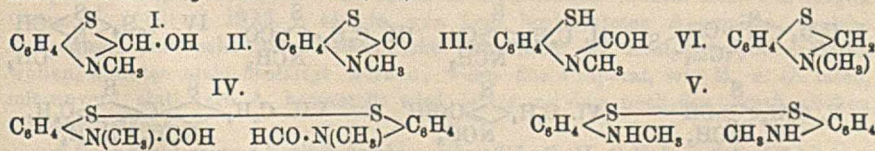
George Alfred Edwards und Sidney Glenn Preston Plant, *Derivate des Tetrahydrocarbazols*. Teil III. *Aminoverbindungen*. (II. vgl. PERKIN u. PLANT, Journ. Chem. Soc. London 123. 676; C. 1923. I. 1623.) Die Darst. von *6-Aminotetrahydrocarbazol* (I.) ist bereits von PERKIN u. PLANT (Journ. Chem. Soc. London 119. 1833; C. 1922. I. 690) beschrieben, doch zeigte sich, daß die Rk. besser mit überschüssigem $NaC_2H_3O_2$ als mit C_2H_5ONa verläuft. *5-Aminotetrahydrocarbazol* (II.) ließ sich aus der entsprechenden Nitroverb. (l. c.) am besten in h. wss. HCl mit Zn-Staub gewinnen, ebenso *7-Aminotetrahydrocarbazol* (III.) u. *8-Aminotetrahydrocarbazol* (IV.), die 7-Verb. auch aus *Phenylhydrazin-m-oxamsäure* mit *Cyclohexanon* u. Spaltung der Tetrahydrocarbazol-7-oxamsäure mit konz. HCl. — Die Aminotetrahydrocarbazole sind ziemlich nbeständig, zum Teil schon bei Erhitzen mit neutralen Lösungsm. auf mäßige Temp. zers., acetylierbar (mit Essigsäureanhydrid), geben leicht Pikrate. Die Herst. von Derivv. über die Diazoverbb. mißlang.





Versuchsteil. 5-Aminotetrahydrocarbazol, $C_{12}H_{14}N_2$ (II.), Tafeln (aus Bzl. + PAe.), F. 101°, an Luft langsam dunkelnd. Pikrat, rote Nadeln, F. 193–195° (Zers.); Acetylderiv., $C_{14}H_{16}ON_2$, Tafeln (aus A.), F. 195°. — 6-Aminotetrahydrocarbazol (I.), leicht diazotierbar in wss. Lsg. — Tetrahydrocarbazol-6-azo- β -naphthol, rot, bei Erhitzen zers. — Tetrahydrocarbazol-6-diazoniumsulfat, nach Diazotierung in konz. H_2SO_4 durch 20%ig. alkoh. Lsg. von Amylnitrit durch \ddot{A} . abgeschieden, olivgrün, kristallin., bei Filtration schnell zers. — 7-Aminotetrahydrocarbazol (III.), wurde rein über das Acetylderiv. gewonnen, Tafeln (aus W.), F. 128–131°, sl. in den meisten Mitteln. Pikrat, rote Nadeln (aus A.), F. 201° (Zers.), Acetylderiv., $C_{14}H_{16}ON_2$, fast farblose Tafeln, F. 181°. — 8-Aminotetrahydrocarbazol (IV.), Nadeln (aus W.), F. 159–160°, wird schnell dunkel. Pikrat, braune Prismen (aus A.), F. 127° (Zers.). Acetylderiv., längliche Prismen, F. 116°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2393–99. Oxford, DYSON PERRIN Lab.) SPIEGEL.

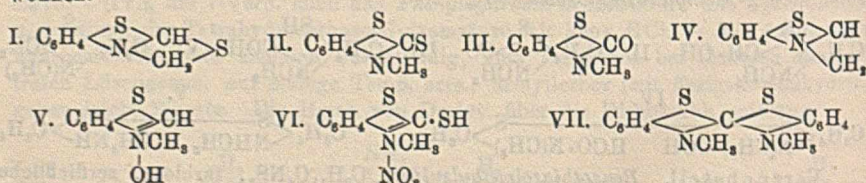
William Hobson Mills, Leslie Marshall Clark und John Alfred Aeschlimann, Untersuchungen in der Benzothiazolreihe. Teil I. Die Pseudobasen der quaternären Benzothiazolsalze. Wenn Benzothiazolmethyljodid mit alkal. Ferricyanid oxydiert wird, entsteht nicht Benzothiazolon (II.), wie zu erwarten wäre, wenn die ψ -Base die den Chinolinium- ψ -basen entsprechend Konst. I. hätte, sondern 2,2'-Diformylmethylaminodiphenyldisulfid (IV.), dessen von RASSOW, DÖHLE u. REIM (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 183; C. 1916. II. 394) vermutete Konst. durch seine B. bei Formylierung des aus dem entsprechenden Mercaptan erhaltenen 2,2'-Dimethylaminodiphenyldisulfids (V.) hervorgeht; dieses selbst entsteht auch aus Benzothiazolmethyljodid durch atmosph. Oxydation in NaOH-Lsg., während auf gleiche Weise in NH_4OH -Lsg. das Diformylderiv. erhalten wird. Die ψ -Base der Methylbenzothiazoliniumsalze muß danach Formylmethylaminophenylmercaptan (III.) sein. In Übereinstimmung damit steht, daß Benzothiazolmethyljodid (u. -sulfat) bei Titration gegen Phenolphthalein 2 Mol. Alkali verbraucht unter B. eines Na-Salzes, aus dessen Lsgg. Ndd. mit Schwermetallsalzen, Ag-Mercaptid u. Benzoylderiv. erhalten wurden. Die Oxydation zum Disulfid erfolgt auch durch J u. H_2O_2 (für Darst. am günstigsten). Bei Zusatz des Jodmethylats zur alkal. Lsg. von H_2O_2 entsteht stets auch eine kleine Menge Methylbenzothiazolon (II.), so daß man in der alkal. Lsg. auch eine kleine Menge der ψ -Base nach Konst. I. annehmen muß, ebenso wahrscheinlich bei Rückverwandlung von III. in die Ausgangssalze durch Säuren (2 Mol.). — Bei Red. von IV. mit Zn u. HCl wird mehr H verbraucht, als für B. von Benzothiazolmethylchlorid erforderlich, auch ließ sich aus dem Rohprod. eine leichter l. Fraktion gewinnen, die mit Alkali ein darin unl. Öl lieferte. Die gleiche Base wurde auch durch Red. des Benzothiazolmethyljodids gewonnen, geht durch Oxydation mit J wieder in dieses über u. kondensiert sich mit Nitrosodimethylanilin, ist also wahrscheinlich 2-Methylbenzothiazolin (VI.),



Versuchsteil. Benzothiazolmethylsulfat, $C_9H_{11}O_4NS_2$, farblose, zerfließliche Nadeln (aus A. + \ddot{A} .), F. 103°, in W. neutral l. — Ag-Mercaptid der ψ -Base, C_9H_9ONSAg , Schwärzung von 105° an, F. 145–150° (Zers.). — Benzoylderiv. der ψ -Base, $C_{15}H_{15}O_2NS$, Tafeln (aus PAe.), F. 71,5–72°. — 2,2'-Diformylmethylaminodiphenyldisulfid, $C_{18}H_{16}O_2N_2S_2$ (IV.), auch durch Kochen von V. mit Ameisensäure

erhältlich, Plättchen (aus Bzl. durch A.), F. 108°. — *2-Methylbenzothiazolon* (II.) wurde außer nach BESTHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1519; C. 1910. II. 165) auch aus *o-Aminophenylmercaptan* u. COCl_2 dargestellt, F. 76°. — *Benzothiazolmethylchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{NSCl}$, F. 190°. *SnCl₂-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{NSCl}\cdot\text{SnCl}_2$, Nadeln, F. 145 bis 147°; *ZnCl₂-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{NSCl}\cdot\text{ZnCl}_2$, Prismen, F. 258,5—260°. — *Benzothiazolmethylpikrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$, gelbe, flache Nadeln, F. 155—157°. — *2-Methylbenzothiazolin*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NS}$ (VI.), farbloses Öl von charakterist. süßem Geruch, Kp.₇₆₀ 163—165°. *Kondensationsprod. mit Nitrosodimethylanilin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}$, farblose Nadeln, F. 127°. — *2,2'-Diformyläthylaminodiphenyldisulfid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$, entsprechend IV. aus dem Jodäthylat, Nadeln (aus A.), F. 114—115°. — *Benzothiazoläthylchlorid*, F. 216° (aus Ä. + A.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2353—62. Cambridge, Univ.) SPIEGEL.

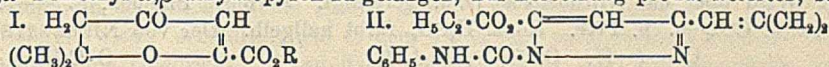
William Hobson Mills, Leslie Marshall Clark und John Alfred Aeschlimann, *Untersuchungen in der Benzothiazolreihe*. Teil II. *Thio-2-methylbenzothiazolon und seine Oxydationsprodukte*. (I. vgl. vorst. Ref.) Das bei Herst. von Benzothiazol nach dem Verf. von MÖHLAU u. KROHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 59) durch Erhitzen von Dimethylanilin mit S entstehende Zwischenprod. $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}_2$ ist nicht, wie angenommen wurde, *Benzothiazolmethensulfid* (I.), sondern Thio-2-methylbenzothiazolon (II.), denn es entsteht auch aus *o-Methylaminophenylmercaptan* durch CSCl_2 u. aus *1-Nitrosoimino-2-methylbenzothiazolin*, das bei Erhitzen in indifferenten Lösungsm. das entsprechende Thiazolon u. N_2 gibt, neben N_2 oder aus *2,2'-Diformylmethylaminodiphenyldisulfid* bei Einw. von P_2S_5 u. liefert bei Oxydation mit HgO in alkoh. Lsg. oder mit Br-W. *2-Methylbenzothiazolon* (III.). Die bei der Oxydation mit HNO_3 entstehende, von MÖHLAU u. KLOPFER als *iso-μ-Methylbenzothiazol* (IV.) angesprochene Base kann nur ein Nebenprod. sein; die von ihnen erhaltenen Salze leiten sich von einer quaternären Base, *Methylbenzothiazolonumhydr-oxyd* (V.) ab, deren Disulfat in reinem Zustande bei Oxydation mit H_2O_2 gewonnen wird. Das Prod. von RASSOW, DÖHLE u. REIM (Journ. f. prakt. Ch. [2] 93. 183; C. 1916. II. 394) war wahrscheinlich ein Gemisch, das neben IV. hauptsächlich aus Methylbenzothiazoloniumsalzen bestand. Durch deren Umwandlung in NH_4 -Salz der Thiophenol- ψ -base (vgl. vorst. Ref.) erklärt sich die von jenen festgestellte Umwandlung in *2,2'-Diformylmethylaminodiphenyldisulfid* beim Stehen der ammoniakal. Lsg. Die Einw. von HNO_3 auf das Thiothiazolon, das deutliche, wenn auch sehr schwache bas. Eigenschaft besitzt, muß in erster Linie zur B. eines Nitrats (VI.) führen, in dem dann die SH-Gruppe durch H ersetzt wird, wie z. B. im Phenyliminoazolymercaptan (vgl. WOHL u. MARCKWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 575). Die angebliche Verb. IV. muß tatsächlich die Konst. VII. haben, denn sie zeigte sich ident. mit einer Base, die erhalten wurde a) durch Erhitzen von *2,2'-Diformylmethylaminodiphenyldisulfid* mit Phenylhydrazin, wobei dieses in sein Formylderiv. verwandelt wird, b) durch Kondensation von *1-Nitrosoimino-2-methylbenzothiazolin* mit *o-Aminophenylmercaptan*. Entsprechend a) wurde auch das Diäthylderiv. gewonnen.



Versuchssteil. *Thio-2-methylbenzothiazolon*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}_2$ (II.), Nadeln (aus A.), F. 90°. — *Salze des Methylbenzothiazoloniums* (entsprechend V.): *Pikrat*, F. 155 bis 157°; *Chlorid*, enthält 19,14% Cl; *Chlorplatinat*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}_2\cdot\text{PtCl}_6$, F. 257°; *Jodid*, F. 209°; *Disulfat*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}\cdot\text{HSO}_4$, Nadeln (aus A.), F. 167—168°. — *Bis-2-äthyl-*

benzothiazolin-1,1-spiran, $C_{17}H_{18}N_2S_2$ (entsprechend VII.), Tafeln (aus A.), F. 136°, unl. in W., ll. in verd. HCl. — *Bis-2-methylbenzothiazolin-1,1-spiran*, $C_{16}H_{14}N_2S_2$ (VII.), irisierende Täfelchen (aus A.), F. 204°. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{17}N_2S_2J$, Nadelbüschel (aus Essigester), F. 186°; *Methocampfersulfonat*, $C_{16}H_{23}O_4N_2S_2$, Nadeln (aus Essigester), F. 147–148°; *Methobromcampfersulfonat*, $C_{16}H_{21}O_4N_2S_2Br$, Täfelchen, F. 164 bis 165°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2362–70. Cambridge, Univ.) SPIEGEL.

W. Borsche und K. Thiele, *Über Tetrahydro- γ -pyrone*. III.: *Katalytische Hydrierung der Mesityloxydoxalester*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2012; C. 1923. III. 1413.) Die vergleichende katalyt. Hydrierung der beiden Formen des *Mesityloxydoxalsäureesters* (vgl. DIECKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1772; C. 1920. III. 927) ergab, daß dieselbe bei der β -Form bedeutend träger verläuft als bei der α -Form. Da erfahrungsgemäß α -substituierte γ -Pyrone langsam H_2 anlagern, ist damit eine weitere Stütze für die Dihydro γ -pyronformel (I.) der β -Form geliefert (vgl. auch v. AUWERS u. DIECKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1527; C. 1923. III. 549). Obwohl Verss., durch Eliminierung der CO_2R -Gruppe zum α, α' -Dimethyl- α, β -dihydropyron zu gelangen, nur Zersetzungsprodd. lieferten, sehen



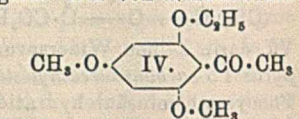
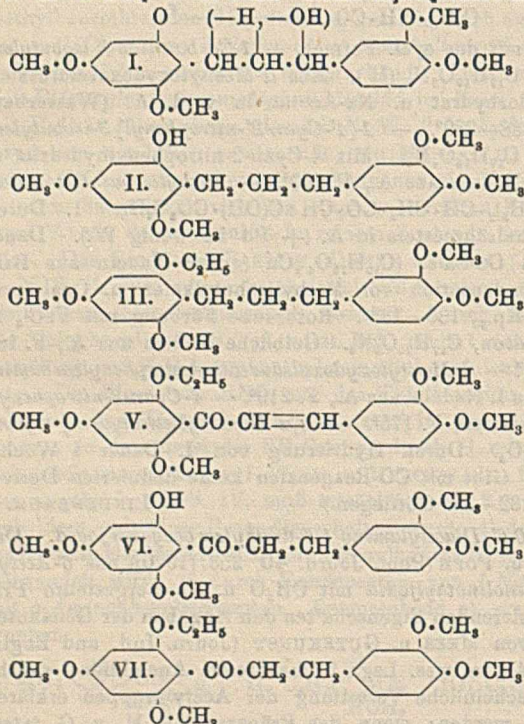
Vff. darin keinen Widerspruch mit der cycl. Formel. — *1-Carbanilido-3-isobutylenpyrazol-5-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{19}O_3N_2$ (II). Aus α -Mesityloxydoxalsäureester, Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat u. Na-Acetat in verd. A. (Wasserbad, 2 Stdn.). Nadeln aus A., F. 238–239°. — *1-[4'-Cyan-2'-nitrophenyl]-3-isobutylenpyrazol-5-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{16}O_4N_4$. Mit 4-Cyan-2-nitrophenylhydrazin u. n. HCl in verd. A. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 190°. — *Methylisobutylketonoxalsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2C_2H_5$. 1. Durch Hydrierung des α -Mesityloxydoxalsäureesters in A. (+ Pd in wenig W.). Dauer 1½ Stdn. Isolierung über das Cu-Salz, $(C_{10}H_{15}O_4)_2Cu$ (grüne Nadeln aus Bzl., F. 151–152°). — 2. Durch Kondensation von Methylisobutylketon u. Oxalsäureäthylester mit Na_2 in Ä. Öl, Kp.₂₀ 130–133°. Rotbraune Färbung mit $FeCl_3$ in A. — *4-Cyan-2-nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}O_2N_4$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 184 bis 185°. Keine Pyrazolbildung! — β -*Mesityloxydoxalsäureäthylesterphenylcarbaminsäurehydrazon*, $C_{17}H_{21}O_4N_5$. Aus I. Nadeln aus A., F. 219°. — *4-Cyan-2-nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}O_2N_4$. Rote Prismen, F. 175°. — α, α' -*Dimethyltetrahydro- γ -pyron- α' -carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4$. Durch Hydrierung von I. Dauer 1 Woche. Gelbliches Öl, Kp.₁₈ 150–152°. Gibt mit CO-Reagenzien keine definierten Derivv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2132–35. Göttingen.) LINDENBAUM.

Frances Mary Hamer, *6,6'-Diacetylamino-1,1'-diäthylcarbocyaninjodid*. Das nach den Angaben von MILLS u. POPE (Phot. Journ. 40. 253. [1920]) aus *6-Acetylaminochinaldinäthyljodid* u. *Chinolinäthyljodid* mit CH_2O u. Na hergestellte Präparat wurde in seinen sensibilisierenden Eigenschaften den Angaben der Genannten entsprechend gefunden. Die von MEES u. GUTEKUNST (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1060; C. 1923. I. 444) in wss. Lsg. beobachteten Anomalien, welche diese durch eine sehr unwahrscheinliche Verseifung der Acetylgruppen erklären wollen, konnten nicht bestätigt werden; wenn das Präparat, wie M. u. G. taten, mit unverd. statt verd. A. hergestellt wird, ist es mit dem nach der ursprünglichen Vorschrift ident.

6,6'-Diacetylamino-1,1'-diäthylcarbocyaninjodid, $C_{29}H_{31}O_2N_4J$, grüne Nadelchen (aus CH_4O), bei 320 ungeschm., swl. in A. Hat im Spektrum 2 Absorptionsbanden (die im Rot schwächer), Maxima bei 6250 u. 5750; schwacher Sensibilisator mit 2 Maxima, im Rot verhältnismäßig intensiv, Höhepunkt bei 6550, das andere breiter, 5200–6300. — *6,6'-Diamino-1,1'-diäthylcarbocyaninjodid*, $C_{25}H_{27}N_4J$, durch Kochen

des vorigen mit konz. HCl, grüne Krystalle mit goldenem Reflex) aus CH_4O , worin es weit leichter l. ist als das Diacetylderiv.), F. 262—263°, Absorptionsmaxima bei 6400 u. 5950, verändert die n. Empfindlichkeit u. erzeugt Schleier, aber viel weniger, wenn eine Lsg. von 20—25% der üblichen Konz. benutzt wird; Sensibilisierungsbanden mit Maximum bei 6700 u. bei 5250—6300 (weit schwächer) mit Minimum im Grün. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2333—36. Cambridge, Univ.) SPIEGEL.

Karl Freudenberg und Ernst Cohn, *Das Kohlenstoffgerüst des Catechins*. (14. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.) (13. vgl. FREUDENBERG u. PURRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1185; C. 1923. III. 783.) Die Konst. der durch Red. von Tetramethylcatechin (I.) erhaltenen, als 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy [α,γ -diphenylpropan] (II.) aufgefaßten Verb. ließ sich weiter dadurch stützen, daß der Äthyläther (III.) sich als ident. mit dem synthet. Prod. erwies. — 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy [α,γ -diphenylpropan], $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (II.). Durch Red. von Tetramethyl-d-catechin oder Tetramethyl-l-epicatechin mit Na + A. (vgl. FREUDENBERG, BÖHME, BECKENDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1208 Anm.; C. 1921. III. 417.) Wird über das Nitrobenzoat (s. u.) gereinigt. Farblose Prismen, F. 89—90°, wl. in k. CCl_4 u. h. PAe. Konz. H_2SO_4 färbt hellgelb. Der von NIERENSTEIN



(Journ. Chem. Soc. London 117. 1154; C. 1921. I. 250) angegebene F. 106° ist unverständlich. — *p*-Nitrobenzoat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$. Citronengelbe Prismen, F. 141—142°. Swl. in k. A., CH_3OH , Ä., CCl_4 , l. in Aceton, unl. in W., PAe. — 2,4,3',4'-Tetramethoxy-6-äthoxy [α,γ -diphenylpropan], $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (III.). Aus II. oder aus dem Nitrobenzoat u. Diäthylsulfat + Alkali, F. 49—50°, ll. in h. CH_3OH u. w. PAe. — 0³,0⁴-Dimethyl-0⁶-äthylphloracetophenon, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (IV.). Aus Phloracetophenondimethyläther u. Diäthylsulfat. Farblose Nadeln, F. 73—74°, ll. außer in PAe., swl. in W., l. in konz. HCl mit gelber Farbe. Kondensation mit

Veratrumaldehyd liefert [2,4-Dimethoxy-6-äthoxyphenyl]-[3',4'-dimethoxystyryl]-keton (V.). Rechteckige, gelbe Täfelchen, F. 136—137°, wl. außer Aceton, Essigester, Eg. Konz. H_2SO_4 l. granatrot. Durch Red. mit Pt + H_2 in Eg. resultiert III. F. 49 bis 50°. — Ferner wurden dargestellt: [2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl]-[β -(3',4'-dimethoxyphenyl)-äthyl]keton, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (VI.). Aus [2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl]-[3',4'-dimethoxystyryl]-keton mit Pt + H_2 in Eg. Gelbliche Täfelchen, F. 125—126°, l. in Aceton u. Bzl., sonst wl. — [2,4-Dimethoxy-6-äthoxyphenyl]-[β -(3',4'-dimethoxy-

phenyl]-äthyl]-keton, $C_{21}H_{36}O_6$ (VII.). Aus VI. mit Diäthylsulfat. Filzige Nadeln, F. 89–90°, wl. in A., Ä., CCl_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2127–31. Karlsruhe i. B., Techn. Hochschule.)

RICHTER.

James B. Conant, *Eine elektrochemische Untersuchung des Hämoglobins*. Beobachtungen von **E. J. Cohn** u. **R. M. Ferry** ergaben, daß eine inerte Elektrode bei Eintauchen in Hämoglobinlg. ein ziemlich gut definiertes Potential gibt, das mit dem Sauerstoffsättigungsgrade steigt. Es wurde zunächst daran gedacht, daß es sich um das Oxydations-Red.-Potential des Systems Hämoglobin-Oxyhämoglobin handle. Unterss. nach **CLARK'S** Titrierungsmethode zur Best. von Oxydationspotentialen (vgl. **CONANT**, **KAHN**, **FIESER** u. **KURTZ**, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1382; C. 1922. III. 1381), die sich auch hier anwendbar zeigte, ergaben, daß es sich nicht um jenes System, sondern um das System *Hämoglobin-Methämoglobin* handelt. Die benutzten Rkk. gehen folgendermaßen vor sich: 1. Hämoglobin + $K_3Fe(CN)_6 \rightarrow$ Methämoglobin. — 2. 2 Methämoglobin + $Na_2S_2O_4 \rightarrow$ 2 Hämoglobin.

Sowohl bei Einleiten von O_2 als von CO wird das Potential der Mischung von Hämoglobin u. Methämoglobin erhöht, durch vollständige Entfernung dieser Gase mittels N_2 wieder erniedrigt, wie es dem durch jene veränderten Verhältnis beider Komponenten entspricht. Wenn das Potential direkt dem Oxyhämoglobin zuzuschreiben wäre, könnte CO nicht gleiche Wrkg. wie O_2 haben. Die beobachteten Beziehungen können gut zum Ausdruck gebracht werden, wenn man Hämoglobin dem Na-Salz einer komplexen Ferrosäure, Methämoglobin dem der entspr. Ferri-säure vergleicht. Es wird besonders auf die Analogie mit den Aminoferrocyaniden von **MANCHOT** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2869. 46. 3516; C. 1912. II. 1907. 1913. II. 2112) hingewiesen.

Die Einw. von $K_3Fe(CN)_6$ auf Hämoglobinlg., die Grundlage der Haldaneschen Methode zur Best. des gebundenen O , erklärt sich nunmehr dahin: In der Lsg. sind Hämoglobin, Oxyhämoglobin u. freier O_2 im Gleichgewicht; das zugefügte $K_3Fe(CN)_6$ oxydiert Hämoglobin zu Methämoglobin, entfernt dadurch eine Gleichgewichtskomponente; infolgedessen dissoziiert, u. zwar mit gleicher Geschwindigkeit, Oxyhämoglobin in O_2 u. reduziertes Hämoglobin, u. dieser Prozeß geht weiter, bis alles reduzierte Hämoglobin in Methämoglobin verwandelt u. aller O_2 freige worden ist. — *Hämatin* wird u. alkal. Lsg. ($pH = 8,5$ oder mehr) durch $Na_2S_2O_4$ zu *Hämochromogen* reduziert, dieses durch Luft oder $K_3Fe(CN)_6$ zu *Hämatin* zurückoxydiert. Vorläufige Verss. zeigten, daß der erste Vorgang durch Potentialänderung ebenso verfolgt werden kann wie bei Hämoglobin u. daß er Addition von 2 H erfordert. Dann kann die Beziehung im System *Hämatin-Hämochromogen* keine Bedeutung für das Problem der Oxydation oder Oxygenierung des Hämoglobins haben. (Journ. Biol. Chem. 57. 401–14. Cambridge, Harvard Univ.) **SPIEGEL**.

Andrew Hunter und **Henry Borsook**. *Stickstoffverteilung im Globin*. (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [III] 16. V. 79; C. 1923. III. 1231.) Nachdem durch **FOLIN** u. **LOONEY** (Journ. Biol. Chem. 51. 421; C. 1922. IV. 349) ein neues u. anscheinend besseres Verf. zur Best. von Tryptophan u. Tyrosin aufgefunden war, haben Vff. ihre Unterss. an auf verschiedene Weise aus Oxyhämoglobin erhaltenen Globinpräparaten wieder aufgenommen, zugleich auch die allgemeine Verteilung des N nach **VAN SLYKE** ermittelt. Die erhaltenen Werte führen zu der Ansicht, daß das Globinmolekül bei der Spaltung 2 Mol. Tryptophan, je 4 Mol. Tyrosin u. Arginin, 8 Mol. Histidin, 10 Mol. Lysin u. ca. 100 Mol. anderer Aminosäuren einschließlich Dicarbonsäuren liefert. (Journ. Biol. Chem. 57. 507–14. Toronto [Canada], Univ. of Toronto.)

SPIEGEL.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

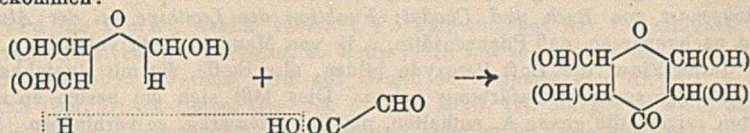
Donald Herbert Frank Clayson und Samuel Barnett Schryver, *Die Hemicellulosen. I. Die Hemicellulose des Weizenmehls.* (Vgl. CLAYSON, NORRIS u. SCHRYVER, *Biochemical Journ.* 15. 643; C. 1922. I. 358.) Aus Weizenmehl konnte nach Entfernung des Gliadins durch h. 70%ig. A., der Stärke durch Einw. von Takadiastase nach Gelatinieren mit h. W. u. des Glutenins durch Ausziehen mit 0,1%ig. NaOH-Lsg. bei weiterer Behandlung mit 4%ig. NaOH-Lsg. eine Hemicellulose gewonnen werden; sie ist in h. W. völlig klar l., scheidet sich daraus beim Abkühlen amorph aus, l. in n. NaOH-Lsg., daraus durch Säuren fällbar. Reinigung kann durch Umlösen aus W. oder über das Cu-Salz erfolgen, das Prod. hat dann $[\alpha]_D^{20} = +150^\circ$ (in $\frac{1}{2}$ n. NaOH). Die gleiche Hemicellulose wurde in Stärke gefunden (vgl. nachst. Ref.). Sie scheint nicht aus dem Endosperm zu stammen. (*Biochemical Journ.* 17. 493–96. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) Sp.

Samuel Barnett Schryver und Ethel Mary Thomas, *Die Hemicellulosen. II. Der Hemicellulosegehalt der Stärkearten.* (I. vgl. vorst. Ref.) Aus Sago-, Mais-, Weizen-, Reis-, Tapioka- u. Kartoffelstärke wurde die gleiche Hemicellulose wie aus Weizenmehl erhalten. Ihre Zus. ist entspr. $C_{18}H_{34}O_{17}$ ($3C_6H_{10}O_5 + 2H_2O$). Bei Spaltung mit verd. Säuren gibt sie von reduzierenden Zuckeru nur *d*-Glucose, daneben aber andere Prodd., wahrscheinlich dextrinartige. Die Ausbeuten stiegen von fast 0 (Kartoffel) bis ca. 4% (Sago). (*Biochemical Journ.* 17. 496–500. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) SPIEGEL.

Margaret Helena O'Dwyer, *Die Hemicellulosen. III. Die Hemicellulose der amerikanischen Weiszeige.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Substanz wurde aus dem zuvor mit h. W. ausgezogenen Sägemehl durch Ausziehen mit 4%ig. NaOH-Lsg. u. Fällung mit Säure (vollständig erst nach Zusatz von A.) gewonnen, über die Cu-Verb., dann durch Ausziehen mit sd. absol. A. gereinigt. Grauweiße, amorphe M., l. in h. W., daraus beim Erkalten als dünngelatinöse M., nicht dialysierbar; $[\alpha]_D = -75^\circ$ (in 1%ig. NaOH); Zus. ca. 44,7% C, 6,4% H. Reduziert Fehling'sche Lsg. nicht, gibt mit J schwachgrünliches Blau. Das Hauptprod. der Säurehydrolyse ist anscheinend *l*-Xylose (F. 156° , $[\alpha]_D = +20^\circ$, Osazon, Diphenylhydrazon, Cd-Doppelsalz, Diformalverb.), in geringerem Maße entsteht *l*-Arabinose, von Hexosen (ca. 30% der Spaltprodd.) Mannose u. Galaktose. Es wird angenommen, daß diese Zucker als Araboxylan u. Mannogalaktan vorliegen. (*Biochemical Journ.* 17. 501–9. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) SPIEGEL.

Harold William Burton und Samuel Barnett Schryver, *Die Isolierung eines bisher unbeschriebenen, drei Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenhydrats aus Kohlblättern.* Gelegentlich einer hauptsächlich den N-haltigen Stoffen geltenden Unters. über die in W. l. Bestandteile des Kohls wurden von N-freien u. a. Citronensäure u. Mesaconsäure gefunden, ferner aus dem nach CHIBNALL u. SCHRYVER (*Biochemical Journ.* 15. 60; C. 1921. III. 735) erhaltenen eiweißfreien Extrakt, nacheinander mit A., Phosphorwolframsäure, Ba(OH)₂ + A. u. schließlich wiederholt mit Ba(OH)₂ u. CO₂ in Ggw. von A. (vgl. *Biochemical Journ.* 15. 636; C. 1922. II. 920) behandelt, nach quant. Beseitigung des Ba mittels H₂SO₄ u. Eindampfen ein Sirup gewonnen, der nach mehrfacher Behandlung mit der 3-fachen Menge 90%ig. A. Krystalle ergab. Diese wurden zunächst durch Extraktion mit absol. A. von N-Verbb. u. färbenden Stoffen, schließlich durch wiederholte Krystallisation aus Eg. von anorgan. Stoffen (wesentlich KCl) befreit u. zeigten dann die Zus. u. das Mol.-Gew. einer Verb. C₃H₈O₄, kristallin. Pulver von schwach süßem Ge-

schmack, F. 148°, ll. in W. u. h. Eg., fast unl. in A. u. anderen organ. Lösungsmm. *Tribenzoylderiv.*, $C_{34}H_{30}O_7$, F. 52—53°. Die Verb. ist opt.-inakt., vielleicht erst durch die Vorbehandlung racemisiert. Sie kann nur die Konst. $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2(OH)$ haben u. kann durch Kondensation von Formaldehyd u. seinem ersten Kondensationsprod., dem Glykolaldehyd, in der Hydratform reagierend, entstanden gedacht werden. Sie wäre danach als Disaccharid zu betrachten, ist aber sehr beständig; nach Erhitzen der Lsg. mit 5—10% HCl reduziert sie Fehlingsche Lsg. so wenig wie vorher, auch ließ sich dabei CH_2O nicht nachweisen. Durch Kondensation der Verb. mit 1 Mol. Glyoxalsäure könnte die B. eines *Pyronringes* zustandekommen:



(Biochemical Journ. 17. 470—72. London, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) SPIEGEL.

Arthur Robert Ling und Dinshaw Rattonji Nanji, *Über die Gegenwart von Maltase in gekeimter und ungekeimter Gerste.* Grünmalze u. gedarrte Malze aus keimender Gerste enthalten ein Enzym, das Maltose zu spalten vermag, in der Aktivität unter sonst gleichen Bedingungen von der Temp. u. Behandlungsart des Malzes auf der Darre abhängig. In den aus wss. Malzextrakten durch A. erhaltenen Ndd. ist es nicht nachweisbar, da die Maltase durch den A. zerstört wird. Auch ungekeimte Gerste enthält ein Enzym, das aus Maltose Glucose erzeugt, aber in einer durch W. nicht extrahierbaren Form, nnr nachweisbar, wenn man die zerriebene Gerste auf Maltose wirken läßt. (Biochemical Journ. 17. 593—96. Birmingham, Univ.) SPIEGEL.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Henry Stanley Raper und Arthur Wormall, *Die Tyrosinase-Tyrosinreaktion.*

Es hat sich gezeigt, daß die Rk. sehr wesentlich durch die $[H]$ beeinflusst wird, in der das Enzym zur Wrkg. gelangt, sowohl bzgl. der Geschwindigkeit, mit der die Färbung auftritt, als auch bzgl. des resultierenden Farbtons. Wird eine teilweise oxydierte Tyrosinlsg. erhitzt, so wird die erst gebildete rote Substanz in eine farblose verwandelt, die in saurer Lsg. viele Stdn. bestehen bleibt, bei Alkalisieren mit Na_2CO_3 aber schnell in ein blauschwarzes Pigment übergeht. Danach erscheinen die bisherigen, ohne genügende Beachtung der $[H]$ in ungepufferten Lsgg. ausgeführten Unters. unzuverlässig. Bei den vorliegenden Unters. wurde dieser Umstand beachtet, ferner das Tyrosin in den verschiedenen Stadien der Rk. nicht colorimetr., sondern durch Best. des aufgenommenen Br bei Behandeln mit überschüssiger Br-Lsg. bestimmt. Es ist ferner notwendig, die Temp. konstant zu halten u. für Ggw. von genügend O_2 zu sorgen. Die Rk. hat sich, soweit das Verschwinden des Tyrosins in Betracht kommt, als von monomolekularem Typus erwiesen, wonach das Enzym als wahrer Katalysator zu betrachten ist, dessen Wirkungsweise, falls eine Oxygenase in Betracht kommt, nicht mit der von Aldehyden verglichen werden kann. Die Rk. bei Einw. von Tyrosinase auf Tyrosin kann in 3 Stadien getrennt werden: 1. Umwandlung des Tyrosins in eine rote Substanz, abhängig von der Ggw. von O_2 u. Enzym. — 2. Verwandlung der roten Substanz in farblose, freiwillig, schnell bei Erwärmen erfolgend, nicht von Ggw. des Enzyms abhängig, wahrscheinlich eine intramolekulare Umwandlung. — 3. Oxydation der farblosen Substanz durch O_2 zu Melanin, kann freiwillig erfolgen, schnell in alkal., langsam in sauren Lsgg., aber durch die in der Tyrosinase vorhandene Phenolase beschleunigt werden.

Die Grenzen für Wrkg. der Kartoffeltyrosinase sind pH 5 u. 10. Die Geschwindigkeit ist bei pH 8 $>$ pH 7 $>$ pH 6. Die Ansicht BACHS (Biochem. Ztschr. 60. 221; C. 1914. I. 1357), daß ein hydrolyt. Enzym wirksam sei, ist nach Art der Vorgänge nicht zutreffend. Die beschleunigende Wrkg. eines Zusatzes von gekochtem Kartoffelsaft u. gewisser Salze (HAEHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2029; C. 1920. I. 15. Biochem. Ztschr. 105. 169; C. 1920. III. 354) wird bestätigt, nicht aber die der Asche des gekochten Saftes; der wirksame Bestandteil darin muß also organ. Natur sein. Er findet sich nicht in allen Kartoffelsäften, gewöhnlich bei neuen Kartoffeln. (Biochemical Journ. 17. 454—69. Leeds, Univ.) SPIEGEL.

Patrick Hugh Gallagher, *Der Oxydationsmechanismus in der Pflanze*. I. Teil. Die Oxygenase von Bach und Chodat: Funktion der Lecithine bei der Atmung. Es wird nachgewiesen, daß Pflanzensäfte, z. B. von Mangold (*Beta vulgaris*) u. Kartoffeln, durch Einw. der Luft Peroxyde bilden, also Stoffe, die mit Guajakharz in Ggw. von Peroxydase Blaufärbung geben. Dies läßt sich am besten an alkoh. Extrakten zeigen, die genug A. enthalten, um Bakterienwrkg. zu verhindern. Diese Peroxydbildung scheint durch Zusatz gewisser phenolartiger Substanzen, wie Hydrochinon u. Gallusgerbsäure, schon in kleinen Mengen gehindert zu werden (vgl. MOUREU u. DUFRAISSE, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 258; C. 1922. I. 1317). Die von einigen Seiten angenommene Beziehung von Brenzcatechin oder Derivv. desselben zu dem Oxydasensystem der Pflanzen wird erörtert u. bestritten. Die Substanz des Mangoldwurzelextraktes, welche mit $FeCl_3$ Färbung gibt, ist ein Tannin, also ein Stoff, von dem hindernde Wrkg. gegenüber Oxydasewrkg. bekannt ist. Ursache der Schwarzfärbung in wss. Mangold- u. Kartoffelextrakten ist vielmehr Einw. von Tyrosinase auf Tyrosin.

Es kann nicht als erwiesen angesehen werden, daß B. von Peroxyd in der Pflanze auf Enzymwrkg. beruht, wahrscheinlicher ist die Annahme, daß Ggw. einer autoxydablen Substanz in den Geweben sie verursacht. Eine aus frischen Kartoffelknollen isolierte derartige Substanz, deren Lsgg. in Ggw. von Luft oder O_2 sofortige Bläuung von Guajakharz in Ggw. von Peroxydase herbeiführen, wurde als in naher Beziehung zu Lipinen gefunden, so daß sie entweder selbst ein solches, wahrscheinlich lecithinartiger Natur, oder damit eng verbunden ist. Die Lecithine sind, wie dies für autoxydable Stoffe allgemein zu gelten scheint, ungesätt. Verbb.; es ist zu erwarten, daß auch andere derartige Stoffe, die in den Pflanzen vorkommen, unter Umständen die Rolle von „Oxydasen“ spielen. Nach den bekannten Erfahrungen mit Terpentinöl war besonders an Terpene zu denken. Vorläufige Unterss. zeigten, daß Präparate von Limonen, Cumen, Cedren, Phellandren, Terpeneol, Tereben, Terpinol, Linalool u. Caryon mit Guajakharz + Peroxydase starke Blaufärbung gaben, Pinen u. Carven erst nach Durchleiten von O_2 , Caryophyllen, Citral, Citronellal, Camphen u. Terpinhydrat auch dann kaum. (Biochemical Journ. 17. 515—29. Cambridge, Dep. of Biochem.) SPIEGEL.

George Hevesy, *Die Absorption und der Transport von Blei durch Pflanzen*. Ein Beitrag zur Anwendung der Methode der radioaktiven Indicatoren bei der Untersuchung der Veränderung der Substanz in Pflanzen. Die Unterss. wurden hauptsächlich an *Vicia Faba* in der Weise angestellt, daß die Wurzeln der mit dest. W. gewaschenen Pflanzen in eine Lsg. getaucht wurden, welche Nitrate von Pb u. einem radioakt. Isotopen desselben, ThB, enthielt, u. daß dann die Menge des aufgenommenen Pb nach Veraschung der einzelnen Teile aus der Radioaktivität der Asche elektroscop. bestimmt wurde. Da die Asche einen Teil der Strahlen absorbiert, wurde das Vergleichspräparat mit der entspr. Menge Asche vermischt. Es hat sich ergeben, daß aus 200 ccm einer 10^{-1} n. Lsg. in 24 Stunden nur 0,3% des vorhandenen Pb von der Wurzel aufgenommen werden, aus ebensoviel 10^{-6} n. Lsg. dagegen 60%. Die absol. Menge Pb in der Wurzel ist im ersten Falle

erheblich größer, der %ig. Anteil, der in Stengel u. Blätter übergeht, jedenfalls nicht kleiner. Dies kann so gedeutet werden, daß bei sehr verd. Lsgg. die Wurzel selbst fast die ganze Menge Pb zu binden vermag, während bei konzentrierteren noch reichlich ungebundenes Pb zum Aufwärtstransport zur Verfügung steht; bei verd. Lsgg. schützt somit die Wurzel gleichsam die übrigen Pflanzenteile, womit die verhältnismäßig geringe Giftigkeit des Pb für Pflanzen wahrscheinlich verknüpft ist. In dieser Beziehung wird zwar die Angabe von BONNET (C. r. de l'Acad. des sciences 174. 488; C. 1922. I. 876) bzgl. Schädlichkeit von 10^{-1} n. Lsg. bestätigt, mit mehr verd. Lsgg. aber selbst in 24 Stdn. keine nachteilige Wrkg. festgestellt.

Wird die Wurzel, welche radioakt. Pb aufgenommen hat, in genügend starke Lsg. von inaktivem Pb gebracht, so kann jenes fast quantitativ durch dieses ausgetauscht werden. Daraus wird auf Grund der Befunde von HEVESY u. ZECHMEISTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 410; C. 1920. III. 36) geschlossen, daß sich das Pb in der Pflanze nicht in C-Bindung, sondern in Form eines wl. dissoziierbaren Salzes befindet. Im Anschluß hieran wurde auch die Verdrängung des Pb durch andere Ionen untersucht (10^{-2} n. Lsgg. der Nitrate). Nur Cu zeigte dabei ähnlich starke Verdrängungsfähigkeit wie inakt. Pb, Cd, Zn, Cr, Ba u. Na in dieser Reihenfolge weit schwächere. Immerhin wird man in gewissen Fällen von Antagonismus mit einem derartigen kinet. Effekt zu rechnen haben. — Die Aufnahme des Pb ist nicht durch den Transspiraionsstrom bedingt. (Biochemical Journ. 17. 439—45. Kopenhagen, Landwirtschaftl. Hochsch.; Univ.) SPIEGEL.

Evelyn Ashley Cooper und Dennis Leyton Woodhouse, *Über die Beziehungen der Phenole und ihrer Derivate zu den Eiweißstoffen. Ein Beitrag zu unserer Kenntnis vom Mechanismus der Desinfektion.* IV. Teil. *Die Halogenphenole.* (III. vgl. COOPER, Biochemical Journ. 7. 186; C. 1913. II. 1889. Vgl. auch MORGAN u. COOPER, Biochemical Journ. 15. 587; C. 1922. I. 877.) Gegenüber verschiedenen Mikroorganismen zeigte sich die Wrkg. der Chlorphenole gesteigert von o- < p- < m-Chlorphenol mit gewissen Unterschieden gegenüber einzelnen Arten, aber ohne deutliche Selektion, p-Brom- > p-Chlorphenol. Ggw. von organ. Stoffen (Peptonbouillon), erhöhte Temp., längere Dauer der Desinfektion sind ohne wesentlichen Einfluß. Von *Derivv. des Hydrochinons*, das selbst nicht merklich stärker als Phenol wirkt, waren alle viel wirksamer als beide, um so mehr, je mehr Halogen eingeführt wurde, wobei aber der Unterschied bei Einführung des ersten Atoms am größten ist. Br-Derivv. sind auch hier wirksamer als Cl-Derivv., der Einfluß weiterer Halogenierung erreicht aber scheinbar bei ihnen eher eine Grenze (Tri- u. Tetrabromhydrochinon konnten wegen ungenügender Löslichkeit nicht verglichen werden). Monochlorhydrochinon wirkt stärker als o- oder m-Chlorphenol, ein schwächender Einfluß des zweiten OH macht sich hier also nicht geltend. Während bei den Chlorphenolen keimtötende u. hemmende Eigenschaften ziemlich der gleichen Ordnung folgen, nehmen bei den Hydrochinonderivv. die letzten mit steigender Chlorierung ab. Sie scheinen zu Chinonen oxydiert zu werden (Rotfärbung der Peptonbouillon), die dann durch Pepton oder andere N-Verbb. unwirksam gemacht werden. — Umgekehrt zeigt sich bei p-Nitrosoverbb. weit stärkeres Hemmungs- als Abtötungsvermögen. Während Anilin schwächer wirkt als Phenol, hemmt p-Nitrosoanilin weit stärker als p-Nitrosophenol, u. die Wrkg. nimmt noch bedeutend zu in dem auch bzgl. Abtötung sehr wirksamen p-Nitrosodimethylanilin. Die Hemmwrkg. dieser Verbb. wird aber durch Ggw. von Serum oder Harn zerstört, anscheinend infolge Rk. mit Eiweiß- oder verwandten Stoffen. — Tribromphenolbromid, $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$, u. Dichlorbromphenolbromid erwiesen sich als zu wl. in W., das in W. l. Pentabromdiketoazyclohexenol, aus Phloroglucin durch Br, hatte zwar einen hohen Phenolkoefizienten in wss. Lsg., war aber in Ggw. von organ. Stoffen wenig wirksam.

Verss. mit den Halogenphenolen bzgl. der fällenden Wrkg. gegenüber Eiweiß sowie ihrer Verteilungskoeffizienten zwischen W. u. Eiweiß bestätigen die früher ausgesprochene Ansicht, daß die letzten mit der Desinfektionswrkg. in keinem direkten Zusammenhang stehen, die erste aber ähnliche Variationen mit der Zus. aufweist wie die baktericide Wrkg. Durch besondere Verss. wird gezeigt, daß die Wrkg. der Phenole auf Eiweiß in einer Veränderung des kolloidalen Zustandes ähnlich wie bei Hitzedenaturierung besteht. Wurden Lsgg. von Eialbumin mit Lsgg. der Phenole (oder von A) versetzt, die Mischungen dann dialysiert, bis der Geruch des Zusatzes verschwunden war, so koagulierten die verbleibenden Eiweißlsgg. beim isoelekt. Punkte. — Schließlich wird die Verteilung von Phenol zwischen Lecithin u. W. untersucht. Es scheint wie bei Eiweiß die Absorption durch Lecithin mit dessen Konz. u. der zunehmenden Agglutination zu wachsen. (Biochemical Journ. 17. 600—12. Birmingham, Univ.) SPIEGEL.

N. L. Söhngen und C. Coolhaas, *Der Einfluß ultravioletten Lichts auf die Alkoholgärung*. Aufschwemmungen von Spiritushefe in Traubenzucker- u. Malzextraktlsgg., die sich in mit Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyerkölbchen befanden, wurden mit dem ultravioletten Licht einer HERAEÜSSchen Quecksilberlampe von oben bestrahlt. Gärungs- u. Wachstumsfunktion der Hefe wurden auf diese Weise beschädigt. Bei kurzer Bestrahlungszeit oder großer Entfernung der Lampe konnte ein Einfluß der Bestrahlung nicht erkannt werden. Von einem Vorteil der Bestrahlung, wie ihn ROMOLO u. REMO DE FAZI (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 4. 463; C. 1923. I. 1193) u. LINDNER (Wchschr. f. Brauerei 39. 166; C. 1922. III. 1136) feststellen konnten, haben VfF bei keinem ihrer Verss. etwas bemerkt. (Wchschr. f. Brauerei 40. 187—88. Wageningen, Lab. f. Mikrobiologie.) RAMMSTEDT.

P. Lindner, *Bemerkungen zu der Arbeit von Söhngen und Coolhaas über den Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die Alkoholgärung*. (Vgl. vorst. Ref.) Während DE FAZI u. LINDNER die gärenden Fl. von unten u. seitlich in Rundkolben bestrahlten, haben SÖHNGEN u. COOLHAAS (l. c.) kegelförmige mit Gummistopfen verschlossene Erlenmeyerkolben von oben bestrahlt, auf welche Weise fast alles Licht von den Seitenwänden des Erlenmeyerkolbens seitlich reflektiert wird. Hierauf ist der Mißerfolg von SÖHNGEN u. COOLHAAS zurückzuführen. (Wchschr. f. Brauerei 40. 196.) RAMMSTEDT.

Ellis J. Fulmer, V. E. Nelson und Anne White, *Das Wachstum der Hefe auf einem Medium von gänzlich synthetischem Aufbau*. Wenn die Hefe aus dem früher (NELSON, FULMER u. CESSNA, Journ. Biol. Chem. 46. 77; C. 1922. I. 287) benutzten Nährboden auf einen solchen übertragen wurde, der statt des Rohrzuckers nach LOEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 470) aus Formalin hergestellte „Methose“ enthielt, gelangte sie zur Vermehrung, obwohl hier die Ggw. von „Bios“ (vgl. FULMER u. NELSON, Journ. Biol. Chem. 51. 77; C. 1922. I. 1381) ganz ausgeschlossen werden kann. (Journ. Biol. Chem. 57. 397—99. Ames, Iowa State Coll.) SPIEGEL.

B. Ciferri, *Ein neuer Saccharomyces der Kaktusfeige*. Es handelt sich um die neue Art *Zygosaccharomyces Opuntiae*, welche genau beschrieben wird, desgleichen seine Lebens- u. Kulturbedingungen. (Staz. sperim. agrar. ital. 56. 237—43. Alba.) GRIMME.

3. Tierchemie.

Ernst Wertheimer, *Über irreziproke Permeabilität*. 2. Mitteilung. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 383; C. 1923. III. 1090.) Narkotica hemmen die Durchlässigkeit der Froshhautmembran für W. in Richtung von innen nach außen, steigern sie oder lassen sie unverändert in Richtung von außen nach innen. Die Durchlässigkeit für NaCl wird durch A. nicht reversibel beeinflusst, die für Traubenzucker kann je nach den Bedingungen durch Narkotica reversibel vermindert oder

gesteigert werden. Die irreciproke Permeabilität für Traubenzucker wird durch A. entgegengesetzt umgelenkt, die für W. kann durch geringe Mengen NaCl in der Außenfl. aufgehoben werden. KCl verstärkt sie eher, CaCl₂ nimmt eine Mittelstellung ein. NaCl u. CaCl₂ setzen die Durchlässigkeit für Traubenzucker herab, je nach der Menge bis auf 0, während sie durch große Mengen KCl gesteigert wird. Die irreciproke Permeabilität der Hautmembran für NaCl wird durch Bicarbonat aufgehoben, für Traubenzucker die Durchlässigkeit stark vermindert. Geht während der Dialyse ein konstanter elektr. Strom durch die Membran, so tritt Steigerung der Permeabilität ein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 82—95. Halle, Univ.)

FRANK.

Irvine H. Page, *Asteriasterin* — ein neues Sterin aus dem Sternfisch und die Sterine gewisser anderer Meeresechinodermen. Für Isolierung des Asteriasterins aus Körpern u. Eiern von *Asterias forbesi* u. den anderen Echinodermen wurden 2 Verff. benutzt: 1. Extraktion 3 mal 5 Stdn. mit absol. Ä., dann 8 Stdn. mit 95%ig. A., Fällung der Lecithinfraktion aus den vereinigten Extrakten mit Aceton, Lösen des Rückstandes nach Verdampfen des Filtrats in h. 95%ig. A., Füllen mit alkoh. Digitoninlg., Kochen des bei 60° getrockneten Nd. mit Essigsäureanhydrid, Verseifung des so gewonnenen Acetats u. Krystallisation des Sterins aus Essigester, dann 3 mal aus A. — 2. Verseifung der vereinigten äth. u. alkoh. Extrakte mit C₂H₅ONa, Verwandlung des Unverseiften in Acetat, Verseifung u. Krystallisation aus absol. A. — *Asteriasterin* hat F. 70°, ist ll. in Ä., A., Aceton, Chlf. u. anderen Lipoidlösungsmm. *Acetat*, F. 97°; *Benzoat*, F. 125°. (Die Krystalle aller 3 Verbb. sind abgebildet.) Das Sterin gibt bei Erhitzen mit Quillsja saponaria keinen Nd., mit Digitonin ein Digitonid, wahrscheinlich aber nicht quant. Liebermann-Burchardsche Rk. intensiv purpurblau, sofort nach Zusatz der H₂SO₄ auftretend, nach 5 Min. fast völlig entfärbt. Salkowskische Rk. atyp., Rosenheimsche Probe mit Dimethylsulfat unentschieden, Tschugajewsche Rk. (Modifikation von GOLODETZ) negativ. Ohne vorherige Oxydation mit Benzoylperoxyd Lifschützsche Rk. sehr ähnlich der von Oxysterin, etwas purpurnes Braun. Whitbysche Rk. (vgl. Biochemical Journ. 17. 5; C. 1923. II. 1236): A. Gelbrot mit grüner Fluorescenz, in der Chlf.-Schicht keine Purpurfärbung, nach Zusatz von Essigsäureanhydrid rotgelb; B. Deutlich rotgelbe Färbung. Mit k. AsCl₃ gelbbraune, bei Erwärmen rotbraune Färbung. — Die Sterine von *Echinarachinus parma* u. *Arbacia punctulata* wurden mit echtem Cholesterin ident. gefunden, wahrscheinlich sind es auch diejenigen von *Cumingia tellinoides*, *Choctopterus pergamentaceus* u. *Arenicola cristata*, die noch nicht so vollständig untersucht wurden. — Die Rk. mit AsCl₃ (vgl. KAHLENBERG, Journ. Biol. Chem. 52. 217; C. 1922. III. 382) läßt sich auch für Oxysterin verwenden, das sich darin sofort mit tiefvioletter Farbe löst, die bei gelindem Erwärmen hellblau, bei starkem Kochen hellgrün wird. (Journ. Biol. Chem. 57. 471—76. Woods Hole, LILLY Res. Lab. Indianapolis.)

SPIEGEL.

Winifred Mary Clifford, *Ein hitzebeständiger Katalysator in tierischen Geweben, der den Imidazolring zerstört und Aminogruppen aufdeckt*. (Vgl. Biochemical Journ. 16. 792; C. 1923. II. 549.) Mit dem Verschwinden von diazotierbarem Imidazol bei Erhitzen von Fleisch mit W., das durch eine dreistufige Kurve dargestellt werden kann, geht ein Ansteigen von Amino-N einher, das erheblich höher ist, als vom Carnosin geliefert werden kann. In derselben Weise gehen die entsprechenden Veränderungen auch in Lsgg. von *Histidin* unter dem Einfluß von Leber (vom Kalbe) oder von Dorschmuskel, der nach Vf. (Biochemical Journ. 15. 725; C. 1922. I. 879) frei von diazotierbaren Imidazolderiv. ist, vor sich. In beiden Organen ist also der fragliche Katalysator ebenso wie im Muskelfleische vorhanden. Der Überschuß an Amino-N dürfte nicht einer Hydrolyse von Eiweiß entstammen, denn wss. Fleischextrakt zeigt nur minimale Erhöhung bei unverändertem Imidazolgehalt,

auch spricht dagegen die Übereinstimmung der Kurven. Wahrscheinlich greift der Katalysator auch andere Imidazolderiv. an, so daß andere Extraktivstoffe als Carnosin daran beteiligt sind. Es ist besonders an Purine u. Kreatin bzw. das beim Kochen daraus entstehende Kreatinin zu denken. (Biochemical Journ. 17. 549—55. Kensington, Kings Coll. f. Women.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

A. R. Felty und H. A. Murray jr., *Beobachtungen an Hunden mit experimentellem Pylorusverschluß. Das Säure-Basengleichgewicht, Chloride, Nichteisweißstickstoff und Harnstoff des Blutes.* Veränderungen nach dem genannten Eingriff zeigte das Blut durch deutliches Ansteigen der Dicarbonatkonz., schnelle Verminderung der Chloride in Vollblut u. Plasma (auch in Geweben). Bei einzelnen Tieren wurden auch Steigerung von p_H (Fälle, in denen sich Tetanie entwickelte), von Harnstoff u. Nichteisweiß-N im Vollblut, des P u. gesteigerter elektr. Widerstand beobachtet. (Journ. Biol. Chem. 57. 573—85. New York, Columbia Univ.) SPIEGEL.

Archibald Vivian Hill, *Die Säurenatur des Oxyhämoglobins.* (Vgl. BROWN u. HILL, Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 7. 174; C. 1923. I. 1099.) Aus experimentellen Daten von BARCROFT u. MURRAY wird die Säuredissoziationskonstante des Oxyhämoglobins fast gleich derjenigen von H_2CO_3 errechnet. Nach der Theorie muß die gebildete stärkere Säure, 1 Mol. $H(HbO_2)_n$, das bei der $[H^+]$ des Blutes fast völlig dissoziiert sein muß, äquivalent $1/n$ des aufgenommenen O_2 sein. Als wahrscheinlichsten Wert für n haben BROWN u. HILL 2,2 gefunden. Wenn Blut die n . Menge von 18,5 Voll. O_2 in 100 enthält, ergibt sich also $1/n = 8,4$ cem, u. dies ist genau der Wert, der erforderlich ist, um bei konstanter $[H^+]$ die Kurve für reduziertes Blut so zu erniedrigen, daß sie den Beobachtungen von CHRISTIANSEN, DOUGLAS u. HALDANE (Journ. of Physiol. 48. 256; C. 1914. II. 1058) über die Verminderung des gebundenen CO_2 im oxygenierten Blute entspricht. (Biochemical Journ. 17. 544—46. Manchester, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

Arthur Compton, *Blutenzyme. III. Über die glykogenolytische Aktivität der Säugetiersera mit Bemerkungen zur Serungiftigkeit.* (II. vgl. Biochemical Journ. 16. 460; C. 1922. III. 1274.) Im Gegensatz zu der bei gewissen Säugetierarten fehlenden Fähigkeit, Maltose zu spalten (V. von Maltase; vgl. Biochemical Journ. 15. 681; C. 1922. I. 897), haben die Sera aller bisher untersuchten die Fähigkeit, Glykogen bei 46 bis 47° entweder zu Maltose oder zu Glucose aufzuspalten (V. von Glykogenase), allerdings in verschiedenem Grade, gemessen nach der Menge Glykogen, die in gegebener Zeit u. bei gegebener Temp. durch die gleiche Menge Serum gespalten wird. Diese Verschiedenheiten werden in Zusammenhang mit der Giftwrkg. der betr. Arten erörtert. (Biochemical Journ. 17. 536—43. Paris, Inst. Pasteur. London, Labb. of the Cancer Res. Fund; St. Marys Hosp.) SPIEGEL.

David Stiven und Edward Waymouth Reid, *Polarimetrische Beobachtungen über Glucoselösungen, die mit der Darmschleimhaut von Kaninchen in Berührung waren.* Der Vers. von HEWITT u. PRYDE (Biochemical Journ. 14. 395; C. 1920. III. 563) wurde 34-mal angestellt; in 8 Fällen waren die Lsgg., wie sie aus dem Darm kamen, für die polarimetr. Unters. nicht klar genug. In den übrigen wurde niemals ein Anzeichen von Mutarotation in den ersten Min. nach Entnahme der Lsg. aus dem Darm beobachtet, außer auch bei gewöhnlichen Glucoselsgg. zu beobachtenden Ablesungsfehlern. Auf diesem Wege läßt sich also die Annahme, daß bei Berührung einer stabilisierten Glucoselsg. mit der Schleimhaut des Kaninchendarmes (Dünndarmes) eine Gleichgewichtsstörung unter B. einer reaktionsfähigeren Zuckerform erfolge, nicht bestätigen. (Biochemical Journ. 17. 556—63. Dundee, Univ. Coll.) SPIEGEL.