

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvert. Redakteur: Dr. E. Förster.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter: Dr. E. ALEFELD in Leipzig. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BUGGE in Leipzig. — Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Prof. Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. W. M. FISCHER in Riga. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. E. FRÖHLICH in Riga. — Dr. C. GRIMME in Hamburg. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. M. GUGGENHEIM in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. HELLE in New York. — Dr. K. HENLE in Rudolstadt. — Dr. F. HÖHN in Berlin. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. ELISE JUNG in Adlershof b. Berlin. — Dr. M. KEMPE in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Prof. Dr. J. MEYER in Breslau. — Dr. M. PFLÜCKE in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Dr. O. RIESSER in Frankfurt a. M. — Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg. — Dr. H. STEINHORST in Aussig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

88. Jahrgang (5. Folge. 21. Jahrgang) 1917. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hönigschmid (O.), Radioelemente 45.
Hüttig (G. F.), Begriff der „chemischen Konstitution“ vom Standpunkte der Mannigfaltigkeitslehre 45.
Villiers (A.), Molekulare Umwandlungen der Ndd. 45.
Hatschek (E.), Viscosität u. Hydratation von kolloidalen Lsgg. 46.
Zehnder (L.), Strahlung der Gase 46. — Atommodell 47. — Vers. von quantentheoret. Betrachtungen zur Annahme stetiger Energieänderungen zurückzuführen 47. — Atombau 47.
Robinson (J.), Photoelektr. Effekt bei dünnen Platienschichten 47.
Koch (P. P.) u. Prel (G. Freiherr du), Das Korn der photograph. Platte 47.

Schmidhuber (E.), Radioaktive Erscheinungen im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes 48.
Swinne (R.), Absorption solarer positiver (Nordlicht-)Strahlen in d. Erdatmosphäre 48.
Voltz (F.), Sekundäre Wrkgg. der Röntgenstrahlen 49.
Boll (M.) u. Mallet (L.), Best. der prakt. Konstanten der Coolidgeöhre 49.
Brogliè (de), System von Absorptionsbanden, das den L-Strahlen der X-Strahlenspektren der Elemente entspricht u. a. 49.
Plank (R.), Thermodynamik des Drosselvorganges 50.

Anorganische Chemie.

Clayton (W.), Zers. von H_2O_2 in wss. Lsg. durch Wärme 50.

Bennett (O. E.), Bromwasserstoffsäure aus KBr_2 51.
 Schaefer (K.) u. Deichsel (S.), Absorptionsspektrum der dampfförmigen Salpetersäure 51.
 Schaefer (K.) u. Niggemann (H.), Opt. Unters. über die Gemische von HNO_3 u. H_2SO_4 51.
 Herzfeld (K. F.), Statistik des Bohrschen Wasserstoffatommodells 52.
 Nussbaum (J.), Elektrolyt. Metallfällung 52.
 Elledge (H. G.), Ursache der bei gewissen Hypochloritbleichflüss. auftretenden Rotfärbung 52.
 Guitteau (L.), Einw. von S auf Baryt in Ggw. von Wasser 52.
 Wells (A. E.), Reduktion von Bariumsulfat zu Bariumsulfid 53.
 Mc Lennan (J. C.), Ionisierungspotentiale des Magnesiums und anderer Metalle und über ihre Absorptionsspektren 53.
 Mc Lennan (J. C.) u. Thomson (A.), Bunsenflammenspektren von Metalldämpfen 54.
 Mc Lennan (J. C.) u. Keys (D. A.), Ionisation von Metalldämpfen in Flammen 54.
 Dearle (R. C.), Emission und Absorption im infraroten Spektrum des Quecksilbers 54.
 Schröder (J.), Löslichkeit von Leucit in schwefiger Säure 55.
 Eder (J. M.), Bogenspektrum des Samariums 55.
 Christensen (A.), Einw. von Ammoniummonosulfid auf Mercurisulfid 55.
 Griebel (C.) u. Freymuth (A.), Verh. von Quecksilberoxycyanidlösungen gegenüber vernickelten Instrumenten 56.
 Rupp (E.), Quecksilberoxycyanidfrage 57.
 Nissen (A. E.) u. Hoyt (S. L.), Vork. von Silber in silberhaltigen Bleierzen 57.
 Weinland (R. F.), Alber (A.) u. Schweiger (J.), Doppelsalze des Wismuttrichlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle 57.
 Krüy (H. R.), Vanadinperoxydsol 58.

Organische Chemie.

Möller (S.) u. Pfeiffer (P.), Diäthylbleiverbb. 59.
 Thomas (S. J.), Stereoisomerie bei einer Gärungsmilchsäure 59.
 Wieland (H.) u. Sorge (H.), Zur Kenntnis der Choleinsäure 60.
 Zenghelis (C.) u. Horsch (S.), Chem. Einw. des Natriumperoxyds auf die Kohlenstoffoxyde 63.
 Lederer (K.), o- und p-Triphenyltelluroniumsalze 64. — o-Phenyltellurverb. 64. — α -Naphthyltellurverb. 65.
 Bougault (J.), Acidylsemicarbazide 65.
 Bohrisch (P.), Natürlicher und synthetischer Campher 66.
 Rupe (H.) u. Burckhardt (E.), β -[Camphoryliden-3]-propionsäure 66.
 Pfeiffer (P.), Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie 67. — 3,4-Benzofluorenon 74.

Braun (J. v.), Partielle Verseifung von Biscyanamiden 69. — Tertiäre Aminobenzylalkohole und ihre Deriv. Bas. Deriv. des Benzophenons 70. — Relative Ringfestigkeit cycl. Basen bei der Hofmannschen Aufspaltung 85. — Ringsprengung des Hydrohydrastinins u. Hydrokotarnins durch Bromcyan 88.
 Braun (J. v.) u. Heider (K.), Tertiäre Aminobenzylalkohole und ihre Deriv. 71.
 Braun (J. v.) u. Arkuszewski (Z.), Äthylbromid und Dimethylanilin 71.
 Braun (J. v.), Kruber (O.) u. Danziger (E.), β -Amino- β -methylhydrinden aus o-Xylylencyanid 72.
 Scharschmidt (A.), Zur Kenntnis der Anthrachinon-1-diazoniumhalogenide 74.
 Dhéré (C.) u. Vegezzi (G.), Farben aus des Hepatochlorophylls 75.
 Sonn (A.), Flechtenstoffe. Synthese der Rhizoinensäure 75.
 Hausmann (W.), Sensibilisierende Wrkg. der natürlichen Porphyrine 76.
 Hoagland (R.), Bldg. von Hämatoporphyrin im Rindermuskel während der Autolyse 76.
 Braun (J. v.), Heider (K.) u. Neumann (L.), Aufspaltung des hydrierten Indol- und Chinolinrings durch Reduktion. Substituierte Hydroindolbasen 76.
 Baudisch (O.) u. Hoschek (A.), Autoxydation von Indolen im Tageslicht 79.
 Hoschek (A.), Kondensation von Indolen mit arom. Aldehyden 80.
 Kym (O.) u. Jurkowski (S.), Zur Kenntnis einiger α -Styrylbenzimidazole und deren Azofarbstoffderiv. 80.
 Borsche (W.), Über die Konstitution der Mekonsäure 83.
 Fosse (R.), Ursprung und Verteilung des Harnstoffs in der Natur u. a. 85.
 Christensen (A.), Thalleochin 87.
 Grossmann (M.), Über Papaverin 88.
 Braun (J. v.) u. Kindler (K.), Unters. über die Morphinalkaloide 89.
 Robertson (T. B.) u. Miyake (K.), Einfluß von Alkalisalzen und Salzen alkal. Erden auf den Verlauf der Lsg. des Caseins in NaOH 91.
 Levene (P. A.) u. West (C. J.), Kephalin-Phenyl- und Naphthylureoidkephalin 91.
 Levene (P. A.) u. López-Suárez (J.), Gepaarte Schwefelsäure des Mucins aus Schweinemagen (Mucointschwefelsäure) 92.
 Ostwald (W.), Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse 92.

Physiologische Chemie.

Schulz (H.), Biologisches Grundgesetz 93.
 Compton (A.), Ist die Optimaltemp. einer Diastase unabhängig von der Konz. des Mediums an Substrat und an Ferment? 93.
 Gile (P. L.) u. Carrero (J. O.), Unbeweglichkeit des Eisens in der Pflanze 93.
 Pater (B.), Gelbe Varietät der Tollkirsche 93.
 Adler (L.), Einfluß der Wasserstoffionen auf die Wirksamkeit der Malzdiastase 93.

Ciamician (G.) u. Ravenna (C), Bildung der Glucoside in den Pflanzen 94.
Stuber (B.) u. Heim (R.), Unterss. zur Lehre von der Blutgerinnung 94.
Stuber (B.) u. Partsch (F.), Lehre von der Blutgerinnung 94.
Stuber (B.), Agglutinine 95.
Pijper (A.), Endothel der Blutgefäße 95.
Greenwald (L.), Natur der säurelöslichen Phosphors des Serums 95.
Kuriyama (S.), Ausnutzung des Rohrzuckers und die invertierende Fähigkeit des Blutersums nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker 95.
Dale (H. H.) u. Walpole (G. S.), Faktoren, die bei der Bildung von Thrombin beteiligt sind 96.
Dale (H. H.) u. Hartley (P.), Anaphylaxie gegen die getrennten Proteine des Pferdeserums 97.
Schmidt (Paul), Komplementablenkung bei hämolyt. Kaninchenimmunsera 97.
Gonzenbach (W. v.) u. Uemura (H.), Baktericide von Normalserum und Normalplasma gegenüber Typhus und Paratyphus B-Bakterien und gegenüber Milzbrandbacillen 97.
Dold (H.), Komplementbindung bei Varizellen 98.
Röhmman (T.), Zur Kenntnis der Bestandteile des Wollfetts 98.
Höber (R.), Beitrag zur Kenntnis der Narkose 99.
Winterstein (H.), Permeabilitätstheorie der Narkose 99.
Crowther (C.) u. Raistrick (H.), Vergleichende Unters. der Proteine des Colostrums und der Milch der Kuh und ihrer Beziehungen zu Serumproteinen 99.
Bradley (H. C.) u. Taylor (J.), Über Autolyse. Latenzperiode bei der Autolyse 100.
Mueller (J. H.), Einfluß der Autolyse auf Cholesterinester 100.
Hirsch (J.), Oxydation von A. durch die Leber von an A. gewöhnten und nicht gewöhnten Tieren 101.
Williams (R. R.), Chemische Natur der „Vitamine“. Antineurit. Eigenschaften der Oxyppyridine 101.
Totani (G.), Fütterungsverss. mit einer Kost, in der Tyrosin auf ein Mindestmaß herabgesetzt ist 102.
Asayama (C.), Fütterungsverss. mit Kynurensäure 102.
Völtz (W.), Verwertung der Hefe als Nährmittel für Mensch und Tier 102.
Loeb (J.) u. Ewald (W. F.), Chem. Erregung der Nerven 102.
Metalnikow (S.), Intracelluläre Verdauung bei den Protozoen 103.
Burns (D.) u. Orr (J. B.), Einfluß der Fleischnahrung auf das Harnkreatinin 103.
Underhill (F. P.), Kohlenhydratstoffwechsel. Rolle des Ca bei der Regulierung der Blutzuckermenge 103. — Einfluß von Natriumcarbonat auf den Blutzuckergehalt und

auf die Adrenalinhyperglykämie und -glucosurie 104. — Kohlenhydratstoffwechsel. Einfluß von Magnesiumsalzen auf den Blutzuckergehalt und auf die Adrenalinhyperglykämie und -glucosurie 104.
Kocher (R. A.), Mechanismus der spendenden Wrkg. der Kohlenhydrate auf den Eiweißumsatz 104.
Anderson (R. J.), Verwertung des Inosits beim Hunde 104.
Anderson (R. J.) u. Bosworth (A. W.), Verwertung des Inosits im tierischen Organismus 105.
Biberfeld (J.), Spezifität der Morphingewöhnung 105.
Milroy (T. H.), Wrkg. von Hypochloriten und verwandten Substanzen auf Proteine und ihr Verhalten bei Injektion 105.
Fenger (F.), Zus. und physiolog. Wirksamkeit der Hypophyse 106.
Jacoby (M.), Natur der Serums-substanzen, welche die Fermentbildung fördern 107. — Reizwirkung des Traubenzuckers auf die Fermentbildung 107.
Barger (G.) u. Dakin (H. D.), Verhalten von Glyoxalinaldehyd im Organismus des Hundes 107.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ehein (M.), Verf. zum sterilen Trocknen von Agarplatten 108.
Stern (W.), Differenzierung der Bakterien der Coli-Typhusgruppe mittels gefärbter, flüssiger Nährböden 108.
Thom (C.) u. Currie (J. N.), Gruppe des *Aspergillus niger*. B. von Oxalsäure durch *Aspergillusarten* 109.
Culpepper (C. W.), Foster (A. C.) u. Caldwell (J. S.) Wrkg. des Schwarzfäulepilzes, *Sphaeropsis malorum*, auf die chemische Zus. des Apfels 109.
Trommsdorff (R.), *Bacterium pyocyanum* und seiner Beziehungen zu den fluoreszierenden Bakterien 110.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kühl (H.), Beziehungen der Bakteriologie zur Nahrungsmittelchemie 110.
Carles (P.), Gefahren der gebrauchten Flaschen 110.
Fendler (G.), Nährwertberechnung 110.
König (J.), Nährwertberechnung 111.
Poreher (C.), Bericht über das Urteil eines Berufungsgerichtes betreffend die Wässerung 111.
Griebel (C.), Über eine eigenartige Trockenmilchform 111.
Dyer (D. C.), Schrittweise Oxydation kaltgelagerter Butter 111.
Bray (G. T.) u. Elliott (F. L.), Einige neue Ölsaaten von amerikan. Palmen 112.
Boekhout (F. W. J.) u. Vries (J. J. Ott de), „Knyper“-Fehler im Edamer Käse 113.

Dam (W. van), Wird die Reifung der Hartkäse vom Fettgehalte beeinflusst? 113.
 Bigelow (W. D.), Zinn in Konserven 113.
 Kohman (H. A.), Hoffman (C.), Godfrey (T. M.), Ashe (L. H.) u. Blake (A. E.) Gebrauch gewisser Hefenährstoffe bei der Brotbereitung 113
 Arpin (M.), Mehl und das Gesetz von 1916 113
 Rabak (F.), Wirkung des Trocknens auf die aromatischen Bestandteile der Vanille 114.
 Arnou (C.), Wasser in dem Eingemachten, dem Gelees und Marmeladen 114.
 Haupt, Vork. von Stärke in Marmeladen 114.
 Somogyi (M.) u. Weiser (S.), Ungarische Himbeersäfte 114.
 Siroc (M) u. Joret (G.), Getreideabfälle und ihre Verfälschungen 114.
 Weber, Bericht über die Tätigkeit des städtischen Untersuchungsamtes für hygienische und gewerbliche Zwecke zu Berlin 115.

Medizinische Chemie.

Koehler (O.), Bakteriologisches über Paratyphus A-Erkrankungen im Felde 115.
 Baerthlein (K.), Prakt. Bedeutung der Parasitenreaktionen 116.
 Schilling (V.) u. Schiff (F.), Papataciefieber 116.
 Lumière (A.), Vergleichsweise Einw. der Antiseptica auf den Eiter und die Reinulturen 117.
 Funk (C.), Natur der durch ausschließliche Haferfütterung bei Meerschweinchen und Kaninchen auftretenden Erkrankung 117.
 Kramer (B.) u. Coffin (H. W.), Rolle psychischer und sensorischer Reize bei der an Hunden durch Herabsetzung der Außentemperatur erzeugten Hyperglykämie 117.
 Powis (F.) u. Raper (H. S.), Kreatinurie bei Kindern 118.
 Drummond (J. C.), Verteilung des Stickstoffs in den Eiweißkörpern von Tumoren und normalen Geweben 118.
 Loránt (L.), Optochinamaurose 118.
 Guyot (R.), Isoton. ozonisierte Meerwasser bei der Behandlung der Kriegswunden 118.
 Mayer (Georg), Methaninsanierung 118.
 Saalfeld (E.), Ausführung der Wassermannschen Rk. in der Praxis 119.
 Burekhardt (J. D.), Beschleunigtes Verfahren zur Diphtherievirulenzprüfung 119.
 Friedländer (W.), Therapeut. Erfahrungen bei parenteraler Injektion von Proteinkörpern und ihren Spaltprodd. in der Augenheilkunde 119.
 Philipowicz (J.), Wert der Antiseptica und anderer Wundmittel in der Kriegschirurgie 119.
 Dufaux (L.), Injektionsmittel zur Gonorrhöebehandlung Choleval 119.
 Klewitz (E.), Collargol bei Endokarditis 119.
 Fonio (A.), Behandlung der hämorrhag. Diathesen und der Hämophilie durch Coagulen 120.

Hosemann, Intravenöse Campherinfusion 120.
 Dobbertin, Chlorenchwefinfizierter Wunden mit Dakinlösung 120.
 Meyer (Fr.), Therapie der Lungenentzündungen. Spezif. Behandlung der Pneumokokkeninfektion mit Optochin und Serum 120.
 Rosengart, Optochinbehandlung 121.
 Schlesinger (A.), Carbonsäureoffenbehandlung 121.
 Meirovsky u. Stiebel, Cignolin ein Ersatzpräparat für Chrysoarobin 121.
 Skutezky (K.), Fenesolersatz Arsenohyrgol 121.

Agrikulturchemie.

Williams (C. B.), Nährstoffmangel der Coastal Plain- und Piedmontböden 121.
 Walters (E. H.) u. Wise (L. E.), α -Crotonsäure, ein Bodenbestandteil 121.
 Lipman (C. B.), Burgess (P. S.) u. Klein (M. A.), Nitrifizierende Kräfte einiger feuchter und einiger dürre Böden 122.
 Bottomley (W. B.), Mit Bakterien behandelter Torf in seiner Wrkg. auf die Pflanzenernährung 122.
 Griebel (C.), Verwendung der Wurzelstöcke des Adlerfarns 122.

Mineralogische und geologische Chemie.

Niggli (P.), Forschungen im Gebiete der physikalisch-chemischen Eruptivgesteinskunde 123.
 Boeke (H. E.), Anwendung mehrdimensionaler Geometrie auf chemisch-mineralogische Fragen. Die Zus. des Turmalins 123.
 Rózsa (M.), Vork. und die Entstehung des Hartsalzkaunitits 124.
 Böggild (O. B.), Leitit, ein neues Mineral von Narsarsuk 124.
 Dittler (E.), Mennige aus Biberwier in Tirol 124.
 Waterkamp (M.), Diaspor aus dem Siebengebirge und von der Insel Naxos 124.
 Gagel (C.), Wolframitlagerstätten im südöstlichen Portugal 124.
 d'Ans (J.), Bertsch (A.) u. Gessner (A.), Salzsysteme ozean. Salzablagerungen 124.
 Harbort (E.), Salzgehalt der Nebengesteine an den norddeutschen Salzstöcken 125.
 Rzehak (A.), Erdölbitumina in der Markgrafschaft Mähren 125.
 Manley (C. H.), Spezif. Gewichte und Brechungsindices von Leamington Spa Wasser 125.

Analytische Chemie.

Dubrisay, Techn. Anwendung der chemischen Analyse 125.
 Dreyer (G.) u. Gardner (A. D.), Best. der verhältnismäßigen Trübung oder Opazität von flüssigen Suspensionen mit Einschluß von Bakterienemulsionen 125
 Heyn (A.), Härtebest. im Wasser 126.
 Hamburger (H. J.), Mikrovolumetr. Best. sehr geringer SO_4 -Mengen 126.

Weiss (R.), Best. des Ammoniaks und der Schwefelverb. im Harn 127.
Baragiola (W. I.) u. Schuppli (O.), Best. des Ammoniums im Weine 127.
Gattermann (L.) u. Schindhelm (H.), Entfernung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse 127.
Wiener (A.), Mikrophem. Nachw. des Eisens in der Pflanze, insbesondere des „maskierten“ 128.
Kelley (G. L.) u. Conant (J. B.), Verwendung von Diphenylglyoxim als Indicator bei der volumetr. Nickelbest. nach Frevert 129.
Waddell (J.), Maßanalyt. Best. von Blei 129.
Mueller (J. H.), Resultate colorimetr. und gravimetr. Cholesterinbest. 130.
Fühner (H.), Best. des Cholins auf biolog. Wege 130.
Boon (A. A.) u. Ogilvie (J.), Best. der Pikrinsäure 130.
Votoček (E.), Best. von Phloroglucin und Resorcin mittels Furoles 131.
Bergh (A. A. H. v. d.) u. Muller (P.), Direkte und eine indirekte Diazoreaktion auf Bilirubin 131.
Tunmann (O.), Nachw. des Opiums mit Hilfe des Mekonins und der Mekonsäure 131.
Wilson (E. G.) u. Atkins (W. R. G.), Best. von Mischungen von vier oder mehr Kohlenhydraten unter Einschluß der Oxydation mit Brom 132.
Baker (J. L.) u. Hulton (H. F. E.), Best. von Pentose oder Pentosanen mit Fehling-scher Lösung 133.
Saillard (E.), Grundlegende analyt. Verf. der Zuckerchemie 133.
Collin (E.) u. Gobert (L.), Mikroskop. Prüfung der Schokoladen und Kakaos. Best. der Schalen und Keime 133.
Huß (H.), Kongorot-Brillantblauemethode zum mikroskop. Nachw. von Kakaoschalen 133.
Unters. von Kakaopulver auf einen unzulässigen Gehalt an Kakaoschalen 134.
Ackermann (E.), Milchuntersuchung 134.
Welker (W. H.) u. Falls (F. H.), Blutserum. Best. des nichtkolloidalen Stickstoffs 134.
A. (J.), Blutuntersuchung 134.
Feigl (J.), Gesamtreduktion und Restreduktion des Blutes in Beziehung zu den reduzierenden Komponenten des Reststickstoffs 135.
Kutscher (F.) u. Schäfer, Verwendung von Typhus- und Choleraimpfstoffen als Antigen bei der Komplementbindungsreaktion 136.
Boekhout (F. W. J.) u. Vries (J. J. Ott de), Methode von Duclaux zur Best. flüchtiger Fettsäuren 136.
Marcusson (J.) u. Huber (H. v.), Nachweis von Tran in Ölen, Fetten und Seifen 137.
Kühl (H.), Tonwaschmittel und ihre Wertbest. 137.
Barral (E.), Pikrinsäure und Vortäuschung von Gelbsucht 138

Godfrin (P.), Leichte Erkennung der Ggw. von Eiereiweiß im Harn 139.
Luce (E.), Best. des Gummis im officinellen Gummisirup 139.
Hallenberger, Nachweis spärlicher Malaria-parasiten 139.
Herzog (J.) u. Leonhard (M.), Prüfung des „Bolus alba“ 140.
Jordan (S.), Unters. und Zus. verschiedener Zigarettenpapiere 140.
Bailey (E. G.), Bewertung von Steinkohlenanalysen mit besonderer Berücksichtigung des Unverbrennlichen 140.

Technische Chemie.

Lewis (W. K.), Prinzipien der Gegenstrom-extraktion 140.
Carr (F. H.), Zukunft der synthetischen chem. Industrie Großbritanniens 141.
Precht (H.), Unters. des Elbwassers 141.
Gloess (P.), Industrielle Verwertung der Meerespflanzen 141.
Waller (E.), Unters. von Handelsbrom 141.
Bates (P. H.) u. Klein (A. A.), Eigenschaften der Calciumsilicate und Calciumaluminat des Portlandzementes 141.
Rudeloff (M.) u. Sieglerschmidt, Einfluß längeren Naßhaltens auf das spätere Schwinden des Betons beim Erhärten an der Luft 141.
Gadd (C. J.), Verwendung gepulverter Kohle bei metallurgischen Verf. 142.
Blum (L.), Theorie der Entschwefelungsvorgänge im Roheisenmischer 142.
Bauer (O.) u. Wetzel (E.), Zersetzungserscheinungen an Gußeisen 142.
Smith (E. A.), Entwicklung der Spelterindustrie 143.
Fallada (O.) u. Greisenegger (I. K.), Einfluß verschiedener Behandlung der Knäuel auf die aus denselben erwachsenen Rüben, mit besonderer Berücksichtigung des Hiltnerschen Beizverfahrens 143.
Coates (C. E.) u. Slater (L. C.), Sirupnieder-schlag bei der Herstellung weißen Zuckers 143.
Staněk (V.), Schleimfäule der Rübe und Verr. zur Verarbeitung derart beschädigter Rüben 143.
Radlberger (L.), Schleimbildung an der Zuckerrübe 144.
Wohryzek (O.), Verarbeitung der Rüben in der Kriegskampagne 1915/16 144.
Janke (A.) u. Bauer (E.), Beiträge zur Ergründung des Säuerungsverlaufes in Schnellseigbildnern 144.
Elledge (H. G.) u. Isherwood (J. J.), Zur Wärmechemie. Messungen der relativen Oberflächenspannung von Seifenlösungen und Lsgg. von Seife und verschiedenen Alkalien 144.
Joachimowitz (M.), Radix Saponariae als Seifenersatz 145.
Hesse (B. C.), Wissenschaftliche und techn. Unters. in der Teerfarbstoffindustrie 145.
Gardner (H. A.), Über einige physikalische Merkmale von Farbstoffen und Farben 145.

Ellis (C.) u. Rabinovitz (L.), Cumaronharz und seine Verwendung 145.
 Tsujimoto (M.), Calamaryöl 146. — Gehärtetes Chrysalisöl 146.
 Richards (P. A. E.), Alte irische Eiche 146.
 Dannert (F.), Amerikanische Textilindustrie: ihre Stellung gegenüber der amerikanischen Farbstoffindustrie 147.
 Zanetti (J. E.) u. Leslie (E. H.), Thermale Zers. der Athanpropanfraktion von Naturgaskondensaten 147.
 Weiss (J. M.), Steinkohlenteerpech 147.
 Lamb (M. C.), Verderben des bei Herst. von Gasmessern benutzten Leders 147.
 Paessler (J.), Eichenrinde 147.
 Lauffmann (R.), Über die Natur und die Zus. der pflanzlichen Gerbstoffe 147.

Patente.

Victor Chemical Works, Backpulver 148*.
 Münzel (G.), Guttaperchaersatz 148*.
 Behr (R.), Brikettieren porösen Materials 148*.
 Wussow (R.), Trennung von Gasgemischen 148*.
 Permutit Akt.-Ges., Sauerstoff aus Chlorkalk 148*.
 Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Argon 148*.
 Wedekind (E.) u. Pintsch (J.) Akt.-Ges., Verfahren zur Herstellung von Sliciden und Boriden des Wolframs 148*.
 Precht (H.), Ammoniumchlorid 149*.
 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Ätherartige Derivv. der Barbitursäure 149*.
 Schubert (A.), Verbesserung des Düngewertes des bei der Gas- oder Koksherstellung abfallenden Gaswassers 149*.
 Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Düngemittel 150*.
 Lange (F.), Manganeisen 150*.

Schomburg & Söhne (H.) Akt.-Ges., Befestigen von Körpern in Hohlräumen von Porzellangegegenständen 150*.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Lichtechte Triarylmethanfarbstoffe 150*.
 Gebr. Siemens & Co., Erzeugung von Flammluft 150*.
 Friedrich (V.), Druckfarben 151*.
 Kauschke (P.), Für Gerb- und Färbereizwecke geeignete konzentrierte Lösungen komplexer, organischer Chromoxydsalze 151*.
 Schüler (F.), Widerstandsfähigkeit der Weichbleiauskleidungen von Gefäßen gegen mechan. Einflüsse 151*. — Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Weichbleiauskleidungen von Gefäßen gegen mechanische Einflüsse 151*.
 Fiege (C.), Eingebraute Bezeichnungen, z. B. Graduierungen, auf Glasgegenständen 151*.
 Dekker (N. H. M.), Elektrolyt. Niederschlagung von Metallen aus einer konz. Lösung eines Salzes des niederschlagenden Metalles 151*.
 Schaller (O.), Messen strömender Gas-, Luft- oder Dampfungen durch Erwärmung 151*.
 Vietinghoff (K. von), Aromat., klar löslicher Kaffeeextrakt 152*.
 Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Stockfleckenfreie Entwicklungsgeschichte auf Trägern verschiedener Art, die mit einer Barytschicht überzogen sind 152*.
 Roesler (C.), Bodenbelagplatten aus verschiedenartigen keramischen Massen 152*.
 Polysius (G.), Abscheiden des Staubes aus Abgasen von Zementbrennöfen 152*.
 Unger (H.), Verwertung von Haus- und gewerblichem Müll 152*.

Bibliographie 152.

Namenregister.

A., J. 134.	Barral, E. 138.	Borsche, W. 83.	Aktien (vorm. E. Schering) 152.
Ackermann, E. 134.	Bartsch, A. 124.	Bosworth, A. W. 105.	Christensen, A. 55. 87.
Adler, L. 93.	Baudisch, O. 79.	Bottomley, W. B. 122.	Giamizian, G. 94.
Alber, A. 57.	Bauer, E. 144.	Bougault, J. 65.	Clayton, W. 51.
Anderson, R. J. 104.	Bauer, O. 142.	Bradley, H. C. 100.	Coates, C. E. 143.
105.	Batos, P. H. 131.	Braun, J. v. 69. 70. 71.	Coffin, H. W. 117.
d'Ans, J. 124.	Bennett, O. E. 51.	72. 76. 85. 88. 89.	Collin, E. 133.
Arkuszewski, Z. 71.	Bergh, A. A. H. v. d.	Bray, G. T. 112.	Compton, A. 93.
Arnou, C. 114.	131.	Brogie, de 49.	Conant, J. B. 129.
Arpin, M. 113.	Biberfeld, J. 105.	Burckhardt, E. 66.	Crowther, C. 99.
Asayama, C. 102.	Bigelow, W. D. 113.	Burckhardt, J. L. 119.	Culpepper, C. W. 109.
Ashe, L. H. 113.	Blake, H. E. 113.	Burgess, P. S. 122.	Currie, J. N. 109.
Atkins W. R. G. 132.	Blum, L. 142.	Burns, D. 103.	Dakin, H. D. 107.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 150.	Böggild, O. B. 124.	Caldwell, J. S. 109.	Dale, H. H. 96. 97.
Baerthlein, K. 116.	Boeke, H. E. 123.	Carles, P. 110.	Dam, W. van 113.
Bailey, E. G. 140.	Boekhout, F. W. J.	Carr, F. H. 141.	Dannerth, F. 147.
Baker, J. L. 133.	113 136.	Carrero, J. O. 93.	Danziger, E. 72.
Baragiola, W. I. 127.	Bohr, R. 148.	Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 148.	Dearle, R. C. 54.
Barger, G. 107.	Bohrisch, P. 66.	Chemische Fabrik auf	Deichsel, S. 51.
	Boll, M. 49.		Dekker, N. H. M. 151.
	Boon, A. A. 130.		

Chemisches Zentralblatt.

1917 Band I.

Nr. 3/4.

24. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Hönigschmid, *Über Radioelemente*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 3. Juni 1916. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1835—65. 23/9. [10/7.] 1916.) FÖRSTER.

Gustav F. Hüttig, *Der Begriff der „chemischen Konstitution“ vom Standpunkte der Mannigfaltigkeitslehre*. Vf. erörtert die geschichtliche Entw. des Begriffs der *chemischen Konstitution* und zeigt, daß sie in nahem Zusammenhang steht mit der Entwicklung der allgemeinen philosophischen Anschauungen. Er geht dann näher auf die systematische Anwendung der modernen Naturphilosophie auf das Konstitutionsproblem ein, wobei er die „mehrfache Mannigfaltigkeit“, welche die Konstitution darstellt, charakterisiert als „Zuordnung von Gliedern verschiedener Mannigfaltigkeiten zueinander, sowie von ganzen Mannigfaltigkeiten zu einzelnen Gliedern einer anderen Mannigfaltigkeit“. (Sonderdruck aus: Ann. d. Naturphilosophie 13. 260—74. [April 1914].) BUGGE.

A. Villiers, *Molekulare Umwandlungen der Niederschläge*. Die Ndd. erleiden vielfach nach der Fällung eine Reihe von Umwandlungen, die Vf. als Kondensationen auffaßt, und die sich in Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Ndd. wie auch in solchen ihrer Reaktionsfähigkeit äußern. Die Kondensationen werden im allgemeinen von Wärmetönungen begleitet, die allerdings vielfach wegen der Langsamkeit der Prozz. nicht direkt nachweisbar sind. Bei einigen Oxyden, wie denen des Al und des Cr, äußert sich die Umwandlung in einer Herabsetzung der Löslichkeit in SS. Der Anfangszustand wird vom Vf. als „protomorpher Zustand“ bezeichnet. Er setzt die Beziehungen dieses Zustandes zu dem sogenannten Status nascendi der älteren Chemie auseinander. Manche Metallsulfide sind in H_2S l., wenn man unmittelbar nach der Fällung einen Überschuß von H_2S wirken läßt. Aber sie werden nach einiger Zeit unl., weil sie inzwischen ihren protomorphen Zustand verloren haben. Dieser Umwandlungsprozeß erfordert sehr verschiedene Zeiten; er verläuft langsam z. B. bei Zinksulfid, dagegen schnell bei den Sulfiden von Pt, Fe und Ni. Vf. bespricht ausführlich die Umwandlungen bei den Sulfiden des Sb, Pt, Fe, Ni, Co und Zn. Bei letzterem Sulfid wird auch der Einfluß der Temp., der Verdünnung, der Alkalinität und des Auswaschens studiert. Man erhält zwei verschiedene Modifikationen von ZnS , je nachdem man die Fällung mit H_2S in alkal. oder in neutraler Lsg. vornimmt, je nachdem also das Zinkoxyd als S. oder als Basis fungiert. Aus alkalisch weinsaurer Lsg., wo das Zn in den alkoh. Hydroxylgruppen der S. sitzt, fällt dasselbe ZnS wie aus sauren Lsgg. Die Kondensationen gehen mit wachsender Temp. mit größerer Geschwindigkeit vor sich. Von einer bestimmten Temp. an, der Transformationstemp., gehen sie momentan vor sich. Die Transformationstemp. ist sehr stark, bis zu Differenzen von 100° , empfindlich gegen kleine Änderungen in der Zus. der

fügbaren Methoden zur Unters. der Eigenschaften des Bromsilberkornes und seines Verhaltens beim photographischen Prozeß waren der Erzielung quantitativer Resultate wenig günstig. Dazu sind vielmehr folgende Bedingungen zu erfüllen. Das Verf. muß gestatten, von dem nur über einige Tausendstel mm ausgedehnten AgBr-Korn eine stark vergrößerte Mikrophotographie herzustellen, ohne durch die dabei und bei der vorhergehenden Einstellung mit dem Auge nötige Belichtung das Korn merklich, d. h. bis zur Entwickelbarkeit zu beeinflussen. Es muß ferner die Möglichkeit vorhanden sein, nach erfolgter Aufnahme dem Korn die auf ihre Wrkg. zu untersuchende Behandlung z. B. durch entwickelnde Fll. angedeihen zu lassen. Dadurch verbietet sich die Anwendung der üblichen Präparate mit aufgekittetem Deckglas, während gerade die infolge der Kleinheit des Kornes allein in Betracht kommenden Mikroskopobjektive höchster optischer Leistung für die Verwendung von Deckgläsern konstruiert sind. Endlich muß das Mikroskop mit einer Vorrichtung versehen sein, um das Präparat vor und nach der Behandlung etwa auf die Dimensionen des Kornes genau an die gleiche Stelle unter dem Mikroskopobjektiv bringen zu können. Zur Herst. einer stark vergrößerten Mikrophotographie des AgBr-Kornes, ohne dieses dabei photographisch wirksam zu belichten, diene ein vor die Lichtquelle geschaltetes Rotfilter in Verbindung mit Benutzung höchstempfindlicher Trockenplatten als Aufnahmematerial. Um das Korn im Laufe der Unters. mit Fll. behandeln zu können, wurde es auf gewöhnliche Mikroskopdeckgläser aufgebracht, die bei der Aufnahme mit der Glasseite dem Mikroskopobjektiv zugewandt waren. Schließlich diene ein Anschlag zur jederzeit mit genügender Genauigkeit reproduzierbaren Einstellung des Präparates unter dem Mikroskopobjektiv. Die AgBr-Körner erscheinen bei dieser Aufnahmemethode in einer einzigen Schicht nebeneinander ausgebreitet. Sehr deutlich zeigt sich namentlich bei den größeren Körnern ihre krystallinische Struktur. Die Körner ändern beim Entwickeln im allgemeinen nicht ihre Form und Ausdehnung. Die Tatsache, daß man mit Paraphenylendiaminentwickler nur sehr dünne, wenig geschwärzte Negative erhält, wird durch den mikrophotographischen Befund verständlich. Über den Mechanismus des Entwickelns nach dem Fixieren gestattete das Verf., einige vorläufige Aufschlüsse zu gewinnen. Die allgemein verbreitete Ansicht, daß hohe Lichtempfindlichkeit mit hoher Korngröße Hand in Hand gehe, konnten Vf. nicht bestätigen. Zwischen beiden besteht vielmehr kein unmittelbarer Zusammenhang. (Physikal. Ztschr. 17. 536—40. 1/11. [29/6.] 1916. Nowo-Grodek [Gouvernement Minsk]; München. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

E. Schmidhuber, *Beitrag zur Kenntnis radioaktiver Erscheinungen im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes*. Vf. untersucht die pleochroitischen Höfe und die sie verursachenden radioaktiven Mineralien. Höfe finden sich im Biotit der Gneise und Amphibolite, in Biotit und Hornblende granitischer Gesteine und der Glimmersyenite. Sie liegen meist um Zirkon (nur in der Granitformation auch um Apatit), ferner um Orthit und aus diesem entstandenen Epidot, auch um Titanit und Leukoxen, den Zersetzungsprodd. des Biotits. Die Höfe sind also nicht unbedingt ein Zeichen hohen geologischen Alters, gestatten auch keinen Schluß auf das relative Alter verschiedener Gesteine. (Jahresber. u. Mitt. d. oberrhein. geol. Ver. N. F. 5. 35—87; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. II. 173—77. 7/11. 1916. Ref. NACKEN.)

ETZOLD.

Richard Swinne, *Zur Absorption solarer positiver (Nordlicht-) Strahlen in der Erdatmosphäre*. Nach VEGARD (Philos. Magazine [6] 23 211; C. 1912. I. 1141) kommen als Nordlichterreger positiv geladene, aus dem Weltenraum eindringende α -Teilchen in Betracht. Vf. berechnet für die α -Teilchen der verschiedenen Radio-

elemente die zur Bremsung erforderlichen Luftsäulen. Er findet, daß die schnellsten α -Teilchen hinab bis zu einer Höhe von etwa 190 km über dem Meeresspiegel aus dem Weltenraum bei senkrechtem Einfall gelangen können. Die durch sie gebildeten H-Teilchen können bis 70 km Höhe hinabdringen. Diese letztere Zahl stimmt gut mit den Höhenbestst. der unteren scharfen Grenze der Nordlichter überein. (Physikal. Ztschr. 17. 529—32. 1/11. [5/9.] 1916. Bad Rappenaun [Baden].) BYK.

Friedrich Voltz, *Über sekundäre Wirkungen der Röntgenstrahlen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 16. 306; C. 1915. II. 871.) Durch neuere Versuche konnte Vf., in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen, eine wesentliche Beeinflußbarkeit der *Röntgenstrahlenhärtemessung* durch die Zus. der fluoreszierenden M. nachweisen. Bei gleicher Röhrenspannung, gleicher Belastung und gleicher Betriebsart war das Durchleuchtungsbild einer Hand auf einem „Astralschirm“ (Fa. REINIGER, GEBBERT & SCHALL) dunkler und kontrastreicher als auf dem neuen „Ossalschirm“ (VON HEYDEN A.-G.), und zwar ergaben systematische Messungen, daß die auftretenden Härteunterschiede der Durchleuchtungsbilder sehr groß sein können. Im Anschluß hieran wird eine Erklärung dieser Erscheinungen versucht, wonach die selektive Absorptionsfähigkeit der zur Meßreaktion verwandten Substanzen oder die Größe der infolge dieser Eigenschaft absorbierten Energie die bestimmende Rolle spielt. Auch andere früher beschriebene Erscheinungen der photographischen Härtemessung finden in der selektiven Absorptionsfähigkeit der Emulsion ihre Ursache. (Physikal. Ztschr. 17. 532—36. 1/11. [10/9.] 1916.) BUGGE.

Marcel Boll und Lucien Mallet, *Bestimmung der praktischen Konstanten der Coolidgeöhre.* Vf. stellen verschiedene Irrtümer richtig, die sich in der Literatur über die Coolidgeöhre finden. Es ist z. B. falsch, anzunehmen, daß die Strahlungsintensität β mit dem durch die Röhre gehenden Strom i stets zunimmt, daß bei konstantem Strom I die Strahlungsintensität β merkbar unabhängig von der Spannung U ist, und daß bei konstanter Spannung U die praktische Leistung ρ der Röhre durch ein Maximum geht, wenn i wächst. Tatsächlich nimmt bei konstanter Spannung U die Emission β mit dem Strom i anfangs zu, geht dann durch ein Maximum und nimmt schließlich auf einen sehr kleinen Wert ab. Auch die Anschauung, daß die Strahlung der Coolidgeöhre monochromatisch sei, ist nicht begründet; vielmehr ist diese Strahlung nicht merklich homogener als die der anderen Röhren. Aus diesen Feststellungen ergeben sich einige für die Praxis wichtige Schlußfolgerungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 302—5. 25/9. 1916.) BUGGE.

de Broglie, *Über ein System von Absorptionsbanden, das den L-Strahlen der X-Strahlenspektren der Elemente entspricht, und über die Bedeutung der selektiven Absorptionserscheinungen für die Radiographie.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von einer Coolidgeöhre ausgehenden Strahlen sind ebenso heterogen wie die von anderen X-Strahlen. Ihr Spektrum ist ziemlich komplex; das Photogramm zeigt, wie das der Strahlen aus anderen Röhren, zwei kontinuierliche, sehr deutliche und durchdringende Absorptionsbanden und die Linien der Antikathode (sehr durchdringende K-Linien und die Gruppe der sehr absorbierbaren L-Linien). Die photographische Wirksamkeit ist auf Rechnung des durch das Brom und das Silber der Emulsion selektiv verstärkten kontinuierlichen Spektrums zu setzen. Bei Erhöhung der Spannung der Röhre ändert sich die Strahlung in der Weise, daß die absoluten Intensitäten aller Strahlungen zunehmen, während die relativen Intensitäten sich zugunsten der kurzen Wellenlängen verändern; gleichzeitig breitet sich das Spektrum in der Richtung der letzteren aus, und die Durchschnittsstrahlung wird durchdringender. Filtration durch einen nicht selektiven Schirm (Al) unterdrückt zu-

nächst die L-Linien und schränkt dann immer mehr die Banden nach den großen Wellenlängen hin ein. Unter Umständen kann man so zu einem sehr rohen Monochromatismus gelangen. Durch Einschalten eines Schirmes, der einen Körper mit einem das At.-Gew. des Ag eben überschreitenden At.-Gew. enthält (Cd, Sb), läßt sich aus den Banden eine praktisch chromatische Strahlung isolieren. Die Spektrographie der X-Strahlen gestattet, zu zeigen, daß die Absorptionserscheinungen, welche die L-Linien begleiten, in Wirklichkeit ein System von Banden umfassen. Betrachtet man die Köpfe homologer Banden der Elemente Pt, Au, Pb, Th, U, und trägt man die Quadratwurzeln der Frequenzen als Ordinaten, die Nummer N in der MENDELEJEFFSchen Reihe als Abszissen ein, so erhält man gerade Linien in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Gesetz, das sich auf alle Spektralerscheinungen bei X-Strahlen zu erstrecken scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 352—55. 9/10. 1916.)

BUGGE.

Rudolf Plank, *Zur Thermodynamik des Drosselvorganges.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 1915. 904; C. 1915. I. 119.) Die Gleichungen von LINDE, DAVIS und GRINDLEY, welche die Temperaturänderung bei der Drosselung mit der spezifischen Wärme in Verbindung setzen, lassen sich unmittelbar aus der THOMSONSchen Grundgleichung entwickeln. Der elementare Kühleffekt läßt sich aus der endlichen Abkühlung stets berechnen, wenn letztere als Funktion von Druck und Temp. bestimmt ist. Die umgekehrte Berechnung der endlichen Abkühlung aus dem elementaren Kühleffekt ist aber nur bedingungsweise möglich. Sowohl die spezifische Wärme, wie auch die Zustandsgleichung lassen sich durch die Werte der endlichen Abkühlung viel bequemer darstellen als durch den elementaren Kühleffekt. Aus vorstehenden Gründen ist den Bestst. der endlichen Abkühlung ein größerer praktischer Wert beizumessen als den Messungen des elementaren Kühleffekts. Es muß zwischen der Inversionskurve für den elementaren Kühleffekt und der Inversionskurve für die endliche Abkühlung unterschieden werden. Die entwickelten Beziehungen werden auf die bekannt gewordenen Versuchszahlen für Luft angewendet. (Physikal. Ztschr. 17. 521—28. 1/11. [8/9.] 1916.)

BYK.

Anorganische Chemie.

William Clayton, *Die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in wässriger Lösung durch Wärme.* (Vorläufige Mitteilung.) Während die photochemische Zers. von H_2O_2 ziemlich eingehend untersucht worden ist, neuerdings von MATHEWS und CURTIS (Journ. of Physical Chem. 18. 521; C. 1914. II. 750), ist der Zersetzung durch Wärme wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden. Vf. hat beabsichtigt, letztere zu untersuchen, in der Absicht, sie, wenn möglich, mit ersterer in Beziehung zu bringen. Zu den Verss. diente MERCK'S Perhydrol, das jeweils nach Bedarf verd. wurde. Der Grad der Zers. wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ in H_2SO_4 -Lsg. bestimmt. Das Abpipettieren der erforderlichen Anteile der H_2O_2 -Lsg. geschah nach WALTON und JUDD (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 315; C. 1913. II. 413). Das Ergebnis der Verss. ist, daß die Zers. wss. H_2O_2 -Lsgg. durch Wärme außerordentlich durch kolloidale organische Stoffe befördert wird, während mechanische Einww., wie Verdunstung und Rühren, keine wahrnehmbare Wrkg. haben. Von größter Bedeutung ist der Grad der Reinheit des W. Aus dem Grunde sind die Unterss. von LEMOINE (Journ. de Chim. physique 12. 1; C. 1914. I. 1808) von zweifelhaftem Werte, da dabei keine besonderen Vorsichtsmaßregeln hinsichtlich des Lösungsmittels angewandt worden zu sein scheinen. Es bleibt eine offene Frage, ob die Oberfläche der Gefäße eine bemerkbare Wrkg. hat oder nicht; es ist

möglich, daß Einw., die früher der Oberfläche zugeschrieben wurden, auf kleine Schwankungen im Gehalte des Lösungsmittels an organischen Stoffen zurückgeführt werden müssen. (Chem. News 112. 309—10. 24/12. 320—22. 31/12. [19/10.*] 1915.)

RÜHLE.

O. E. Bennett, *Darstellung von Bromwasserstoffsäure aus Kaliumbromid*. Wurde bei der Zers. des KBr durch H_2SO_4 die S. in zu konz. Form verwendet, so schied sich etwas freies Brom aus. Bei Verwendung einer genügend verd. S. unterblieb die B. freien Broms, und das Destillat war farblos. Während der Dest. schieden sich Krystalle von $KHSO_4$ ab, die, ebenso wie der Destillationsrückstand, noch bromhaltig waren. (Pharmaceutical Journ. [4] 43. 293—94. 23/9. 1916.)

DÜSTERBEHN.

Konr. Schaefer, *Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Salpetersäure*. (Experimentell bearbeitet mit St. Deichsel.) (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 97. 285; C. 1916. II. 979.) Sofern nach HANTZSCH eine jede Veränderung des Spektrums einer chemischen Umwandlung entspricht, kann die Unters. des Spektrums der dampfförmigen HNO_3 im Vergleich mit der früher untersuchten fl. S. zu einer Aufklärung über die bei dem Lösungsvorgang stattfindenden chemischen Vorgänge führen. Die höchstkonz. S. von 98,6% läßt sich wegen ihrer Zersetzlichkeit im Lichte nicht verwenden. Ferner muß man aus diesem Grunde selbst bei weniger konz. SS. mit strömendem Dampf arbeiten. Damit die Konzentration des Dampfes während der Verss. bestimmbar war, wurde die unter 760 mm Druck konstant bei 120,5° übergehende S. von 68% verwendet. Die Abweichungen in der Zus. des Dampfes infolge Druckverminderung betragen weniger als 3% und blieben innerhalb der Fehlergrenzen der photographischen Methode. Da die Nebelbildung im Belichtungsrohr ebenso wie Kondensation von S. an den Quarzglasfenstern zu sehr falschen Resultaten führt, wurde das Belichtungsrohr in einen elektrisch heizbaren Röhrenofen von 130° eingebaut. Die Konzentration des Dampfes wurde durch Verminderung des Druckes stufenweise verkleinert. Auf diese Weise wurden analoge Kurven erhalten, wie sie bei Spektralaufnahmen von Lsgg. durch stufenweise Verdünnung mit einem durchlässigen und indifferenten Lösungsmittel entstehen. Um den störenden Einfluß von Stickoxyden zu verhindern, wurde die HNO_3 mit Harnstoff versetzt. Der Dampf der 68%ig. S. übt nicht selektive, sondern nur Endabsorption aus. Aus Dampflichtebestst. der Salpetersäure nach der Methode von VICTOR MEYER folgt bei 125° und 750 mm Druck die Konzentration von $1/_{68}$ -n. Es besteht eine verhältnismäßig große Übereinstimmung zwischen den Absorptionsspektren der dampfförmigen und der hochkonz. fl. S. Demnach kommt die Assoziation der fl. S. optisch kaum zum Ausdruck, und die dampfförmige S. schließt sich in ihrer endabsorbierenden Form des Absorptionsspektrums den Alkyl-nitrat und der konz. fl. S. im Gegensatz zu den anorganischen Nitrat und der verd. wss. S. an. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 70—76. 20/10. [25/8.] 1916. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

BYK.

Konr. Schaefer, *Optische Untersuchungen über die Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure*. (Experimentell bearbeitet mit H. Niggemann.) (Vgl. vorst. Ref.) H_2SO_4 beeinflusst die Absorption von wss. HNO_3 , trotzdem die H_2SO_4 an sich optisch durchlässig ist. Zur näheren Aufklärung untersuchen die Vf. Salpetersäurelsgg. in hochkonz. H_2SO_4 . Zur Darst. derselben wurde SO_3 durch Dest. gereinigt und mit 95%ig. H_2SO_4 vermischt. Die absol. S. wurde in einem Gefrierpunktsbestimmungsapp. hergestellt, indem man sie bis zum Gefrierpunktmaximum verdünnte. Bzgl. HNO_3 hatten die Lsgg. die Konzentration 0,2-n. Zur Vermeidung von Zers. durch die Reaktionswärme wurde in die H_2SO_4 nicht HNO_3 , sondern KNO_3 eingetragen; K_2SO_4 ist optisch indifferent. Bei Schwefelsäure, deren Wasser-

gehalt größer ist als etwa 15%, macht sich der Einfluß auf die HNO_3 nur in einer Dehydratisierung geltend, indem das Gleichgewicht zwischen beiden Formen der HNO_3 sich zugunsten der endabsorbierenden Form verschiebt. Ist die H_2SO_4 konzentrierter, so treten neue Absorptionsspektren auf, vielleicht infolge der B. von Nitrosylschwefelsäure. Zum Nitrieren scheint hauptsächlich die endabsorbierende Form der Salpetersäure befähigt zu sein. Das Optimum der Nitrierwrkg. tritt dann ein, wenn der Wassergehalt so bemessen ist, daß das Spektrum der absol. S. entsteht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 77—85. 26/10. [7/9.] 1916.) Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

Karl F. Herzfeld, *Zur Statistik des Bohrschen Wasserstoffatommodells*. Nachdem in der Einleitung das Problem aufgeworfen ist, werden zuerst kurz die für die Arbeit wichtigen Formeln des BOHRschen Wasserstoffatoms (Philos. Magazine 26. 1; C. 1913. I. 1006) besprochen, und dann wird zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Elektronenbahnen übergegangen. Dabei zeigt es sich als wesentlich, daß die äußeren Bahnen durch Nachbarmoleküle (oder Gefäßwände) unmöglich gemacht werden. Dann ist die innerste Bahn bei nicht allzu tiefen Drucken und allzu hohen Temp. die wahrscheinlichste. Die spezifische Wärme der Elektronenbewegung beginnt mit Null, steigt zu einem Maximum, das mehrere 100 R. betragen kann, und sinkt dann wieder zu Null. Das Gebiet, wo die spezifische Wärme merkbar ist, geht mit sinkendem Druck zu tieferen Temp., liegt aber auch bei sehr tiefen Drucken noch über 3000°. Die Größe des Maximums steigt mit sinkendem Druck. Weiter wird die Zers. des Wasserstoffatoms in ein positives Ion und ein Elektron behandelt. Man erhält auf dem direkten Weg dieselbe Formel (bis auf einen Zahlenfaktor 3), wie wenn man die quantentheoretische Formel der Dissoziation eines zweiatomigen Gases benutzt und dabei die Annahme macht, das Elektronengas verhalte sich wie ein normales Gas vom selben Atomgewicht. (Ann. der Physik [4] 51. 261—84. 24/10. [22/8.] 1916.) BYK.

Josef Nussbaum, *Einiges über elektrolytische Metallfällung*. Der zusammenfassende Vortrag behandelt die Abscheidung eines Metalles auf der Kathode unter Berücksichtigung der verschiedenen Formen der Ndd. und der bei der Fällung auftretenden Störungen. Weiterhin bespricht Vf. die Entstehung niedrigwertiger Metallionen bei der anodischen Metallauflösung und bei der Einwirkung eines Metalls auf die Lsg. seines Salzes, woran sich das Umkrystallisieren von Metallen aus den Lsgg. ihrer Salze schließt. Die Krystallbildung bei der elektrolytischen Metallfällung wird beschrieben, und die Theorien zu ihrer Erklärung werden erörtert. Diese Krystallbildung läßt sich durch bestimmte Zusätze, besonders Kolloide, verhindern. Damit hängen einige andere Einflüsse von Kolloiden auf die Metallfällung zusammen. (Ztschr. des Österr. Ingenieur- u. Architekten-Vereins. 15 Seiten. 5/5. 1916. Sep. v. Vf.) BYK.

H. G. Elledge, *Mittellung über die Ursache der bei gewissen Hypochloritbleichflüssigkeiten auftretenden Rotfärbung*. Die bei der Herst. von Bleichfl. aus Calciumhypochlorit und Soda manchmal auftretende Rotfärbung ist nach den Unters. des Vfs. nicht auf B. von Na-Ferrat, sondern auf Na-Permanganat zurückzuführen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 780—81. Sept. [17/5.] 1916. Pittsburgh. MELLON-Inst. f. industrielle Unterss.) GRIMME.

L. Guitteau, *Einwirkung von Schwefel auf Baryt in Gegenwart von Wasser*. Erhitzt man ein Gemisch von 2 Tln. Barythydrat, 1 Tl. S und 25 Tln. W. zum Sieden, so erhält man eine Fl., welche in der Hitze nahezu schwarz gefärbt ist,

beim Erkalten aber eine schön orangerote Farbe annimmt und sich mit der Zeit unter Abscheidung von krystallwasserhaltigem Bariumhyposulfit und S und Entw. von H_2S zers. Dampft man aber die Lsg. sogleich in der Hitze bis zur B. einer grünlich oder violett schillernden Kruste ein, so findet man nach dem Erkalten unter dieser Kruste voluminöse, rote Prismen des *Bariumtetrasulfids*, $BaS_4 \cdot H_2O$, gemischt mit S u. Hyposulfit. Die das BaS_4 liefernde, orangerote Lsg. enthält mit großer Konstanz Ba u. S im Verhältnis von BaS_6 . Dieses Persulfid, welches nur in Lsg. zu existieren scheint, ist unbeständig und zers. sich offenbar im Sinne der Gleichung: $2BaS_6 + 3H_2O = BaS_4 + BaS_2O_3 + 3H_2S + S$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 390—91. [16/10.* 1916])

DÜSTERBEHN.

Arthur E. Wells, *Laboratoriumsversuche über die Reduktion von Bariumsulfat zu Bariumsulfid*. Bei dem sogenannten „Thiogen“-Verf. wird BaS zur Absorption von SO_2 benutzt, wobei Ba -Thiosulfat, $BaSO_3$ u. S entstehen. Der Nd. wird nach dem Abfiltrieren der Dest. unterworfen, wobei $BaSO_3$ u. $BaSO_4$ entstehen, welche durch geeignete Reduktion wieder in BaS regeneriert werden, welches dann wieder in den Betrieb eingeführt werden kann. Die Verss. des Vf. bezwecken, eine möglichst gewinnbringende Reduktion von Sulfat zu Sulfid aufzufinden. An Reduktionsmitteln wurden ausprobiert H u. CO, sowie Gemische beider mit KW-stoffen bei verschiedenen Temp., Kohle in Pulvermischung und nach der Brikettierung. Desgleichen erstreckten sich die Verss. auf verschiedene Ofentypen. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß als Reduktionstemp. nur 1000° und darüber in Betracht kommen, und daß bei indirekter Heizung ein Zuschlag von 15—16% Kohle den größten Reduktionseffekt auslöst. Direkte Heizung war von schlechterer Wrkg., da zu viel wasserunl. Verb. entstehen. Unter 750° ist die Reduktion nicht mehr gewinnbringend. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 770—77. Sept. [3/7.] 1916. Washington. Bureau of Mines.)

GRIMME.

J. C. Mc Lennan, *Über die Ionisierungspotentiale des Magnesiums und anderer Metalle und über ihre Absorptionsspektren*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 305; C. 1916. I. 1122 und folg. Ref.) Das Absorptionsspektrum von nicht-leuchtendem *Magnesiumdampf* im Vakuum besteht aus schmalen, scharfen Banden bei λ 2852,22 und λ 2026,46 A.-E. Diese Linien sind die beiden ersten Glieder der einfachen Serie $\nu = (1,5, S) - (m, P)$. Wird Mg-Dampf im Vakuum von Elektronen getroffen, so wird so lange keine für das Spektrum des Mg charakteristische Strahlung ausgesandt, bis die Elektronen eine kinetische Energie besitzen gleich derjenigen, welche sie in einem Potentialfall von etwa 4,5 Volt erhalten würden. Bei einem Feld, das 5,9 Volt entspricht, bestand das Spektrum aus einer einzigen starken Linie λ 2852,22 A.-E.; bei einem Feld von 2,2 Volt war keine für Mg charakteristische Strahlung zu beobachten. Das Auftreten der Linie λ 4571,38 A.-E. unter der Einw. von Elektronen konnte erst dann nachgewiesen werden, wenn die Elektronen eine zum Übergehen des Bogens hinreichende kinetische Energie besaßen (Bogenspannung rund 7,5 Volt). Nach der Quantentheorie entspricht dies der Frequenz der Linie λ 1626,66 A.-E., also nahezu der letzten Linie λ 1621,7 A.-E. in der Serie $\nu = (1,5, S) - (m, P)$. Da das einfachste Bunsenflammspektrum des Mg-Dampfes aus der Linie λ 2852,22 besteht, und der Dampf in der Flamme beim Aussenden dieser Strahlung ionisiert ist, so scheint das Ionisationspotential des Mg-Dampfes in Übereinstimmung mit der Quantentheorie zu stehen und annähernd 4,28 Volt zu betragen. Verschiedene Gründe sprechen dafür, daß das Ionisationspotential für *Quecksilber*, *Zink* und *Cadmium* aus der Quantentheorie durch Benutzung der Formel $\nu = (1,5, S) - (2, p_2)$ abgeleitet werden kann, während im Falle

des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums die durch $\nu = (1,5, S) - (2, P)$ gegebene Frequenz benutzt werden muß.

Das Absorptionsspektrum von nichtleuchtendem Thalliumdampf besteht bei niedrigen D.D. aus einer schmalen, scharfen Bande bei λ 3775,87 A.-E., bei hohen D.D. außerdem noch aus etwas verschwommenen Banden bei λ 3230 u. λ 3000 A.-E. Von diesen Linien ist λ 3775,87 das erste Glied der zweiten Unterduplettserie $\nu = (2, p_2) - (m, s)$, und λ 3230 das zweite Glied der zweiten Unterduplettserie $\nu = (2, p_1) - (m, s)$. Bei λ 5350,65 A.-E. [erstes Glied der zweiten Unterserie $\nu = (2, p_1) - (m, s)$] wurde keine Absorption beobachtet. Die durch $\nu = (1,5, S) - (2, P)$ gegebenen Frequenzen sind bisher noch nicht im Thalliumspektrum untergebracht worden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 574—83. 2/10. [17/7.] 1916. Toronto. Univ.)

BUGGE.

J. C. Mc Lennan und Andrew Thomson, *Über die Bunsenflammenspektren von Metalldämpfen.* (Vgl. vorst. u. folg. Ref.) Die Verss. der Vff. mit Quecksilber- und Cadmiumdampf bestätigen die Anschauung, daß der Frequenz $(1,5, S) - (2, p_2)$ grundlegende Bedeutung zukommt. Die Tatsache, daß die Cd-Linie λ 2288,79 A.-E. in kräftig brennenden Flammen auftritt, stützt ebenso die Ansicht, daß die Frequenz $\nu = (1,5, S) - (2, P)$ die Cd-Atome grundlegend charakterisiert. Im Magnesiumspektrum ist die Grundfrequenz gegeben durch $\nu = (1,5, S) - (2, P)$. Wenn die Linie λ 4571,38 beobachtet wurde, so war sie stets von anderen Linien (manchmal λ 2852,22) begleitet. Beim Thalliumspektrum konnten Hinweise auf Grundfrequenzen nicht erhalten werden; vielleicht liegen hier die fundamentalen Spektrallinien im äußersten Ultraviolett. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 584—90. 2/10. [17/7.] 1916. Toronto. Univ.)

BUGGE.

J. C. Mc Lennan und David A. Keys, *Über die Ionisation von Metalldämpfen in Flammen.* (Vgl. vorst. Ref., sowie MC LENNAN, HENDERSON, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 485; C. 1915. II. 877.) In die Bunsenflamme eingeführter Quecksilberdampf ist ionisiert, und die von dem Dampf ausgehende Strahlung besteht aus Licht von der Wellenlänge λ 2536,72 A.-E. Dagegen ist in die Bunsenflamme gebrachter Zinkdampf nicht ionisiert und sendet kein für das Zn-Spektrum charakteristisches Licht aus. Eine Cadmiumdampf enthaltende Bunsenflamme emittiert Licht von der Wellenlänge λ 3260,17 bei schwacher Flammenintensität und von der Wellenlänge λ 2288,79 bei starker Flammenintensität. Der Cd-Dampf ist in solchen Flammen anscheinend nicht ionisiert. Magnesiumdampf sendet in der Bunsenflamme Licht von der Wellenlänge λ 2852,22 aus; der Dampf in der Flamme ist ionisiert, und das Ionisationspotential für die Atome des Mg-Dampfes beträgt anscheinend 4,28 Volt. Thalliumdampf wird in der Bunsenflamme stark ionisiert und emittiert unter diesen Umständen Licht von der Wellenlänge λ 5350,65 und λ 3775,87. Im ganzen sprechen die Ergebnisse dieser Unters. weder für noch gegen die BOHRsche Theorie der Atomstruktur. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 591—608. 2/10. [17/7.] 1916. Toronto. Univ.)

BUGGE.

Raymond C. Dearle, *Emission und Absorption im infraroten Spektrum des Quecksilbers.* (Vgl. MC LENNAN, DEARLE, Philos. Magazine [6] 30. 683; C. 1916. I. 404.) Vf. stellte fest, daß die relativen Intensitäten der Linien einer selbständigen Serie auf einer Kurve liegen, welche einer Energiekurve analog ist, und zwar nicht nur im kurzwelligen, sondern auch im langwelligen Gebiet jenseits des Maximums der Energiekurve. Die Intensitäten der Serienlinien werden bei den kürzeren Wellenlängen mit zunehmender Temp. relativ größer. Bei den beiden Linien $1,014 \mu$ und $0,5461 \mu$, die nicht derselben Serie angehören, wird die

Intensität der erstgenannten Linie verhältnismäßig größer für höhere Temp. und erhöhte Dampfdrucke, obwohl sie die kürzere Wellenlänge hat.

Absorption konnte bei jeder Wellenlänge nachgewiesen werden, der eine Emissionslinie im *Quecksilberspektrum* zwischen $1,00 \mu$ und $1,20 \mu$ entspricht. Eine starke Absorption wurde bei den Wellenlängen $1,014 \mu$, $1,129 \mu$ und $1,20 \mu$ beobachtet; bei den Wellenlängen $1,014 \mu$ und $1,20 \mu$ wurde bei sehr niedrigem Dampfdruck Absorption erhalten. Diese beiden Wellenlängen entsprechen den ersten Gliedern der Serie $\nu = (2,5, S) - (m, P)$ und $(1,5, s) - (m, P)$. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 608—20. 2/10. [17/7.] 1916. Toronto. Univ.) BUGGE.

J. Schroeder, *Die Löslichkeit von Leucit in schwefliger Säure*. Leucit ist Aluminium-Kaliummetasilicat der Formel $KAl(SiO_3)_2$ oder $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Es enthält theoretisch 55% SiO_2 , 23,5% Al_2O_3 u. 21,5% K_2O . Es kann also als eins der reichsten Kaliminerale angesprochen werden. Das Mineral wird in bezug auf Fundorte und mineralogische Eigenschaften besprochen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Die Verss. des Vfs. erstreckten sich vor allem auf die *Gewinnung des K_2O aus Leucit*. Das feingepulverte Material wurde mit wss. SO_2 -Lsg. über Nacht stehen gelassen, die Löslichkeit durch Wägen des Ungelösten bestimmt und in der Lsg. das K_2O als Chloroplatinat bestimmt. Es ergab sich, daß je nach dem Feinheitsgrade der Pulverung 41,7—76,2% des vorhandenen K_2O in Lsg. gehen. Die Gesamtlöslichkeit des Minerals betrug hierbei 16,4—26,7%. Vf. bespricht eingehend die Rentabilität der Gewinnung von K_2O aus Leucit durch SO_2 -Behandlung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 779—80. September. [19/5.] 1916. Washington. Bureau of Soils des U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

Josef Maria Eder, *Das Bogenspektrum des Samariums*. (Vgl. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIA. 125. Heft 5; C. 1916. II. 455.) Die Schwankungen in den Wellenlängentabellen des Sa bei Verwendung verschiedener Präparate lassen es als fraglich erscheinen, ob es bei der fraktionierten Trennung von Europium einheitlich bleibt. Eine Neuaufnahme von 1046 Linien des Bogenspektrums zeigt indes, daß das Sa spektroskopisch ein wohl charakterisiertes Element ist, das allerdings geringe Mengen eines vielleicht neuen unbekanntes Elementes enthält. Das Sa selbst dürfte das Nachbarelement des Europiums im periodischen Systeme sein. Arbeitet man mit geringer Dispersion, so heben sich scheinbar kräftige Sa-Linien heraus. Bei starker Auflösung ergibt sich aber, daß das Spektrum in Wahrheit aus sehr vielen Linien von untereinander gleicher Helligkeit besteht. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIA. 125. 15 Seiten. Wien. Photochem. Lab. der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanst. Sep. v. Vf.) BYK.

A. Christensen, *Über die Einwirkung von Ammoniummonosulfid auf Mercurisulfid*. Wird farblose Ammoniummonosulfidlsg. mit Mercurioxalat oder anderen Mercurisalzen, wie Acetat, Chlorid, Sulfat, Jodid, zur Umsetzung gebracht, so färbt es sich gelb, nimmt also aus dem entstandenen Quecksilbersulfid S auf. Besonders stark trat die Gelbfärbung der Ammoniummonosulfidlsg. auf, wenn sie mit gelbem HgO angerieben wurde. Blieb der dunkle Nd. längere Zeit mit der gelben Ammoniummonosulfidlsg. in Berührung, so entfärbte sich letztere allmählich wieder, und der Nd. ging unter Aufnahme von S in Zinnober über. Diese Umwandlung in rotes Quecksilbersulfid ging bei dem aus Mercuricyanid erhaltenen Nd. verhältnismäßig schnell vor sich, obgleich in diesem Falle die Ammoniummonosulfidlsg. völlig farblos blieb. — Bei der Behandlung von 5,76 g Mercurioxalat mit 50 ccm einer 20%ig. Ammoniummonosulfidlsg. wurden 0,0936 g S abgespalten. Der Nd. bestand, wie zu erwarten war, aus einem Gemisch von HgS u. Hg . Beim gelben

HgO betrug die Spaltung mehr als $\frac{1}{3}$ des gebildeten HgS. In noch höherem Maße trat die Spaltung bei 0° ein. — Obgleich HgS durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nicht angegriffen wird, spaltet das aus HgO durch Zers. mit H_2S dargestellte HgS S in gleichstarkem Maße ab, wie das bei der Behandlung von HgO durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ entstehende HgS. — Das Na_2S kann übrigens auch einen Nd. erzeugen, der freies Hg enthält, wenn auch in geringerer Menge, als dies beim $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ der Fall ist. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 261—66. [29/6. 1916]. Kopenhagen. Chem. Lab. d. Pharm. Lehranstalt.)

DÜSTERBEHN.

C. Griebel und A. Freymuth, Über das Verhalten von Quecksilberoxycyanid-lösungen gegenüber vernickelten Instrumenten. Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Quecksilberoxycyanide des Handels. Eine 1 $\frac{0}{100}$ ig. Lsg. der aus reinem Quecksilberoxycyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgO, hergestellten Tabletten der Hageda ruft auf vernickelten Instrumenten einen schwarzgrauen Nd. hervor, während eine gleichstarke Lsg. der aus cyanidhaltigem Quecksilberoxycyanid bereiteten PIEVERLINGSchen Tabletten die Instrumente nicht angreift. Da die wss. Lsgg. der beiden Oxycyanide des Handels keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den vernickelten Gegenständen zeigten, mußte das verschiedene Verhalten der PIEVERLINGSchen Tabletten auf besondere Zusätze zu diesen beruhen. Die qualitative Unters. ergab, daß die Hagedatabletten reines Quecksilberoxycyanid und NaCl, die PIEVERINGSchen Tabletten cyanidhaltiges Quecksilberoxycyanid, Na_2CO_3 und Weinstein enthielten. In der Tat bewirkte ein Zusatz von Soda zu den Lsgg. der reinen Präparate in beiden Fällen das Ausbleiben eines Beschlages auf den Instrumenten, während ein gleichstarker Zusatz von Weinsäure oder Weinstein die Abscheidung nur kurze Zeit verzögerte. — Vf. haben 1 $\frac{0}{100}$ ig. Lsgg. der beiden Quecksilberoxycyanidpräparate mit Zusätzen von 1 $\frac{0}{100}$ ig. NaCl, Na_2CO_3 , Weinsäure, Weinstein, H_2SO_4 , NH_4Cl und Ammoniumsulfat versehen und diese Fl. auf vernickelte Gegenstände einwirken lassen. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt worden. Der Nd. enthält in den meisten Fällen außer Hg auch HgO. Die HgO-Abscheidung ist bei dem reinen Oxycyanid größer als beim cyanidhaltigen. Quecksilberoxydul fand sich nicht im Nd. vor.

Die 1 $\frac{0}{100}$ ig. Lsg. der Hagedatabletten scheidet auf Zusatz von 1 $\frac{0}{100}$ ig. NH_4Cl bereits bei Abwesenheit von Metallgegenständen einen milchigen Nd. von weißem Präcipitat ab, während Lsgg. der PIEVERLINGSchen Tabletten unter den gleichen Bedingungen klar bleiben. Diese Rk. kann zur Identifizierung von reinem, bezw. unzers. Quecksilberoxycyanid dienen. Bei längerer Aufbewahrung zers. sich bekanntlich das reine Quecksilberoxycyanid und gibt alsdann die Präcipitark. nicht mehr. Da konz. Lsgg. des cyanidhaltigen Oxycyanids durch NH_4Cl ebenfalls gefällt werden, muß die Rk. in 1 $\frac{0}{100}$ ig. Lsgg. ausgeführt werden. Wie NH_4Cl reagieren auch Ammoniumoxalat und NH_4J mit reinem Oxycyanid, während NH_4Br mit beiden Oxycyanidpräparaten Ndd. gibt. (Apoth.-Ztg. 31. 510—11. 18/10. 1916. Berlin.)

DÜSTERBEHN.

E. Rupp, Zur Quecksilberoxycyanidfrage. Vf. weist darauf hin, daß die von GRIEBEL u. FREYMUTH (vgl. vorst. Ref.) mitgeteilten Beobachtungen zu einem großen Teil bereits lange bekannt u. aufgeklärt sind. Vgl. hierzu E. RUPP u. S. GOY (Arch. der Pharm. 250. 285; C. 1912. II. 245). — Verss. über den Lösungsvorgang des Oxycyanids in Seignettesalz haben vorläufig ergeben, daß die von v. PIEVERLING angegebene 15 $\frac{0}{100}$ ig. Löslichkeit des Oxycyanids in Ggw. von 1,25 Tln. Seignettesalz nur von enorm cyanidhaltigen Oxycyanidsorten erreicht wird. Die Wasserlöslichkeit des reinen Oxycyanids wird durch Seignettesalz nur in geringem Maße beeinflußt. Acidimetrisch wirksam ist die Oxydkomponente in seignettesalzhaltiger Oxycyanidlg. jedenfalls nicht mehr. Dies ist ein sehr wesentlicher Unterschied

gegenüber den durch NaCl- oder NaHCO₃-Zusatz l. gemachten Oxycyanidpräparaten, aus denen die Oxydkomponente glatt herausschmelzbar ist. (Apoth.-Ztg. 31. 527—28. 28/10. 1916. Königsberg.) DÜSTERBEHN.

Arvid E. Nissen und Samuel L. Hoyt, *Über das Vorkommen von Silber in silberhaltigen Bleierzen*. Schmelzen von natürlichem PbS und künstlichem Ag₂S zeigen: Silber kommt in manchem silberhaltigen Bleiglanz als Silberglanz vor; die Grenze der festen Lsg. liegt bei atmosphärischen Temp. unterhalb 0,2% Ag₂S; eutektische Mischung findet sich nicht in Konzentrationen mit weniger als 2,70% Ag₂S. (Economic Geology 10. 172—73; N. Jahrb. f. Mineral. 1916. II. 156. 7/11. 1916. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

R. F. Weinland, A. Alber und J. Schweiger, *Über Doppelsalze des Wismuttrichlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle*. Wismuttrichlorid bildet in salzsaurer Lsg. mit den Chloriden zweiwertiger Metalle leicht Doppelsalze, u. zwar entstehen je nach dem Mengenverhältnis 3 verschiedene Reihen, nämlich BiCl₃·MeCl₂, 2BiCl₃·MeCl₂ und 4BiCl₃·MeCl₂. Diese Doppelsalze lassen sich auch als Halogenosalze formulieren, u. zwar diejenigen der Reihe 2BiCl₃·MeCl₂ als Salze der Tetrachlorobismutisäure, (BiCl₄)₂H, diejenigen der Reihe BiCl₃·MeCl₂ als Salze der Pentachlorobismutisäure, (BiCl₅)H₂, u. diejenigen der Reihe 4BiCl₃·MeCl₂ als Salze der Heptachlorodibismutisäure, (Bi₂Cl₇)₂H. Diese Halogenosäuren kann man sich auch von den entsprechenden Hydroxyden des dreiwertigen Bi ableiten, so die Halogenosäure, (BiCl₄)H, von dem Hydroxyd, (BiO₂)H, die Halogenosäure, (BiCl₅)H₂, von dem Pyrohydrat, Bi₂O₅H₄, die Halogenosäure, (Bi₂Cl₇)₂H, von dem Hydrat, Bi₄O₇H₂. — Bezüglich des Wassergehaltes der Doppelsalze wird folgendes bemerkt: Die Salze BiCl₃·CoCl₂·6H₂O und BiCl₃·NiCl₂·6H₂O können, da sie die Farbe des Hexaquo-kations des Co u. Ni zeigen, ohne weiteres als Hexaquo-kobalt-(nickel)-pentachlorobismutate, [Co(H₂O)₆](BiCl₄), bezw. [Ni(H₂O)₆](BiCl₅), bezeichnet werden. Die Salze der Zus. 4BiCl₃·MeCl₂·12H₂O könnten als Hexabisaquosalze aufgefaßt werden, so das Mn-Salz, 4BiCl₃·MnCl₂·12H₂O, als Hexabisaquomanganheptachlorodibismutat, [Mn(H₂O)₆](Bi₂Cl₇)₂. Die Mg-, Ca- und Sr-Salze der Tetra- und Pentachlorobismutisäure enthalten 7 oder 8 Mol. H₂O. Möglicherweise enthalten diese hygroskopischen Salze alle die gleiche Wassermenge (7 oder 8 Mol). Es ist möglich, daß in diesen Fällen die Metallatome eine höhere Koordinationszahl als 6, nämlich 7 oder 8, äußern. Bei dem Mg-Salz, 4BiCl₃·MgCl₂·16H₂O ist man berechtigt, wieder Doppelmoleküle W. anzunehmen. — Nach alledem bestehen diese Wismuthalogenosalze aus komplexem Anion und komplexem Kation.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der Doppelsalze trugen Vff. in eine abgewogene Menge der salzsauren Wismuttrichloridlsg. das Carbonat oder Hydroxyd des betreffenden zweiwertigen Metalles ein, u. zwar entweder so viel, als sich löste, oder bei wismutreicheren Salzen entsprechend weniger. In keinem Falle vermochte die Wismuttrichloridlösung mehr als 1 Mol. MeCl₂ auf 1 Mol. BiCl₃ zu lösen. In einigen Fällen wurde auch das Chlorid des zweiwertigen Metalles zugesetzt. Es zeigte sich, daß man die Salze der Formel 4BiCl₃·MeCl₂ im allgemeinen aus Lsgg. erhält, welche BiCl₃ und das positive Chlorid im mol. Verhältnis von 10 : 1 enthalten, dagegen diejenigen der Formel 2BiCl₃·MeCl₂ aus Lsgg., welche beide im Verhältnis von 10 : 4 oder 10 : 2 enthalten. Indessen verhalten sich einige Chloride hiervon abweichend, so entsteht z. B. das Salz 4BiCl₃·MgCl₂·16H₂O aus Lsgg. von 10 Mol. BiCl₃ und 4 Mol. MgCl₂. Die mit dem betreffenden Carbonat oder Hydroxyd gesättigten BiCl₃-Lsgg. liefern die Salze der Formel BiCl₃·MeCl₂. Nur die Salze der Formel BiCl₃·MeCl₂ lassen sich aus verd. HCl unverändert umkrystallisieren. Mit Ausnahme der Ba-Salze sind sämtliche Doppelsalze hygroskopisch;

über CaCl_2 sind einige beständig, andere verwitern oder zerfließen. Durch W. werden alle Doppelsalze sogleich unter Abscheidung von Wismutoxychlorid zers. durch verd. HCl und verd. HNO_3 werden sie gel. Die Salze sind farblos, wenn es das betreffende positive Chlorid ist, anderenfalls zeigen sie die Farbe von dessen Aquokation.

1. Mg-Salze. $\text{BiCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, dicke, rechtwinklige, über CaCl_2 langsam verwittrnde Tafeln. $4\text{BiCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, farblose, sechsseitige Blättchen. — 2. Ca-Salze. $\text{BiCl}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, unregelmäßig sechsseitige Tafeln aus CaCl_2 -reichen Lsgg., rechtwinklig vierseitige Tafeln aus CaCl_2 -ärmeren Lsgg., verwittrt nicht über CaCl_2 . $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, farblose, lange Nadeln. — 3. Sr-Salze. $\text{BiCl}_3 \cdot \text{SrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, annähernd rechtwinklige, vierseitige, über CaCl_2 nicht verwittrnde Tafeln. $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{SrCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, derbe, farblose Nadeln. $4\text{BiCl}_3 \cdot \text{SrCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, farblose, sechsseitige Blättchen. — 4. Ba-Salze. $\text{BiCl}_3 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tafelförmige, über CaCl_2 nicht verwittrnde Krystalle von rhombischem Umriß u. beinahe rechten Winkeln. $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, lange feine, über CaCl_2 nicht verwittrnde Nadeln. — 5. Mn-Salz. $4\text{BiCl}_3 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sechsseitige, blaßfleischrote Täfelchen. — 6. Ferrosalz. $4\text{BiCl}_3 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, schwach gelblichrote Täfelchen. — 7. Kobaltsalze. $\text{BiCl}_3 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hellrote Prismen. $4\text{BiCl}_3 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, rote, sechsseitige Täfelchen. — 8. Ni-Salze. $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, grüne, über CaCl_2 zerfließliche Nadeln. $4\text{BiCl}_3 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, blaßgrüne, sechsseitige Täfelchen. (Arch. der Pharm. 254. 521—36. 16/10. [6/8.] 1916. Tübingen.)

DÜSTERBEHN.

H. R. Kruyt, *Über das Vanadinpentoxydsol*. (Vgl. DIESELHORST u. FREUNDLICH, Physikal. Ztschr. 16. 419; C. 1916. I. 243.) Ein nach dem Verf. von W. BILTZ hergestelltes, nicht sehr konz. V_2O_5 -Sol zeigte beim Rühren nicht die von DIESELHORST und FREUNDLICH (vgl. ELSTER-GEITEL-Festschrift 1915. 453) beobachteten dunklen Schlieren; ebensowenig ließ sich ein Hellerwerden zwischen gekreuzten Nikols feststellen. Bei einer 8 Monate später vorgenommenen Unters. ließen sich dagegen beide Erscheinungen deutlich beobachten. Bei der Unters. im Kardioidultramikroskop liegen die Teilchen nach ganz beliebigen Richtungen im Gesichtsfeld; neben runden Beugungsbildern, die in lebhafter Bewegung sind, sieht man längliche, sich nur langsam bewegende. Im Spaltultramikroskop mit Küvette nach W. BILTZ beobachtet man dasselbe Bild; nur treten ausschließlich Teilchen in einer Lage senkrecht zur Achse des Beleuchtungsbildes mit Höchschwankungen von rund 30° auf, dagegen waren Teilchen, deren Achse der Richtung des Beleuchtungsbündels parallel ist, oder die Abweichungen bis etwa 60° davon aufweisen, nicht zu sehen. Strömte das Präparat langsam durch die Küvette, so ließ sich ein Aufhellen des Gesichtsfeldes konstatieren; in diesem Falle werden also die unsichtbaren „sagittalen“ Teilchen sichtbar, falls die Strömung „frontal“ stattfindet. Unter dem Einfluß elektrischer Kataphorese bewegen sich die Teilchen beim Schließen des elektrischen Stromes frontal durch das Gesichtsfeld hindurch zur Anode; die Orientierung tritt deutlich, wenn auch nicht ganz vollkommen, zutage. Bei Benutzung von Wechselstrom von einem kleinen RUHMKORFFSchen Induktor orientierten sich die Teilchen rein frontal und zeigten sich infolge der Nachbilder des Auges als längere Lichtlinien; das Gesichtsfeld hellte beim Schließen des Stromes stark auf. Noch schlagender wird das Bild, wenn die Kataphorese parallel der Beleuchtungsrichtung wirkt; beim Schließen des Stromes verschwinden dann sämtliche gestreckte Teilchen aus dem Gesichtsfeld, während beim Unterbrechen des Stromes das normale Bild wieder zurückkehrt. Da Teilchen, welche mit ihrer Längsachse parallel der Belichtungsrichtung liegen, kein oder nur wenig Licht seitwärts zerstreuen, muß auch das Tyndallphänomen bei einem V_2O_5 -Sol verschieden sein, wenn man das Sol der Kataphorese unterwirft, je nachdem das

elektrische Feld parallel dem Beleuchtungsbündel oder senkrecht zu demselben ist. Dies ist tatsächlich der Fall. (Kolloid-Zeitschrift 19. 161—65. Oktober [März] 1916. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

BUGGE.

Organische Chemie.

Svend Möller und Paul Pfeiffer, *Diäthylbleiverbindungen*. Vf. stellten *gemischte Bleitetraalkyle* (vgl. GRÜTTNER, KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1125. 1415. 1546; C. 1916. II. 311. 469) auf folgendem Wege dar: *Tetraphenylblei* wurde mit Br in *Diphenylbleidibromid* übergeführt. Dieses wurde mit C_2H_5MgBr zu *Diphenyldiäthylblei* umgesetzt, das bei Einw. von HCl in *Diäthylbleidichlorid* übergeht; letzteres liefert mit CH_3MgJ *Dimethyldiäthylblei*. Behandelt man Diphenyldiäthylblei mit HBr oder mit Br, so entsteht *Diäthylbleidibromid*.

Experimentelles. *Diäthylidiphenylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(C_6H_5)_2$, B. durch Einw. von Diphenylbleibromid (aus Tetraphenylblei und Br auf die GRIGNARDSche Lsg. von C_2H_5Br und Mg in Ä.). (Behandelt man bei der Darst. von Tetraphenylblei die äth. Lsg. von C_6H_5MgBr mit $PbCl_2$, so bekommt man oft neben Pb eine rote Lsg., die beim Kochen farblos wird; vielleicht bildet sich primär *Diphenylblei*); farblose, stark lichtbrechende Fl.; läßt sich teilweise unzers. destillieren; D_{20}^{20} 1,6435; $n_D^{18} = 1,5939$; $n_F - n_C^{18} = 0,02333$. — *Diäthylbleidichlorid*, $(C_2H_5)_2PbCl_2$, B. durch Einleiten von HCl in die trockene äth. Lsg. von Diäthylidiphenylblei; weißliche bis gelbliche Nadelchen aus absol. A.; Eigenschaften vgl. GRÜTTNER, KRAUSE, l. c.; die Lsg. in Pyridin zers. sich nach einiger Zeit. Bei der Rk. entsteht als Nebenprod. wahrscheinlich *Triäthylbleichlorid*. — *Diäthylbleidibromid*. B. analog mit HBr oder mit Br in Chlf.; kann aus A. unter partieller Zersetzung umkristallisiert werden; gelbliche Prismen, die sich ziemlich schnell zers. — *Dimethyldiäthylblei*, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$, B. durch Zusatz von Diäthylbleichlorid zu CH_3MgJ in absol. Ä. und 2-stdg. Erwärmen; farblose Fl.; Kp_{14} 52—53°; D_{20}^{20} 1,7851; $n_D^{20} = 1,5164$; $n_F - n_C^{20} = 0,01832$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2441—44. 25/11. [23/9.] 1916. Chem. Lab. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

Stanley Judson Thomas, *Untersuchung über Stereoisomerie bei einer Gärungsmilchsäure*. Die Unterss. des Vfs. erstrecken sich auf die Milchsäure aus *Matzoon*, eine in Armenien als Nahrungsmittel gebräuchliche, künstlich gesäuerte Kuhmilch. Die Unters. des Fermentes ergab die Anwesenheit eines Vertreters der *Bacillus bulgaricus*-Gruppe, nahe verwandt mit *Bacillus caucasicus* FLÜGGE, des weiteren *Streptococcus* Kefir KUNTZE und *Saccharomyces* Kefir. Nach einer Besprechung der 3 bekannten Milchsäuren: Rechtsmilchsäure, Linksmilchsäure und inaktive Äthylidenmilchsäure, ihrer Herst. und Eigenschaften beschreibt Vf. seine Verss. mit *Matzoon*-milch. Auf einem künstlichen Nährboden aus Asparagin, $MgSO_4$, Dikaliumphosphat, NaCl, KNO_3 und Dextrose in wss. Lsg., dem zur Bindung gebildeter SS. $CaCO_3$ zugesetzt war, wurde frisch gewonnene *Matzoon*-milch ausgesät und das Ganze 14 Tage bei 37,5° gehalten. Das Filtrat (Rückstand war etwas $CaCO_3$ u. Ca-Oxalat), enthaltend die Ca-Salze flüchtiger und nicht flüchtiger, organischer SS., wurde mit H_2SO_4 zers., vom ausfallenden $CaSO_4$ abfiltriert. Durch gewöhnliche und Wasserdampfdestillation wurde eine Trennung in flüchtige und nicht flüchtige SS. bewerkstelligt. Nach näher angegebenen Verf. konnten isoliert und identifiziert werden: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Der Destillationsrückstand wurde stark konz., vom noch gel. gewesenen $CuSO_4$ abfiltriert und zur Sirupsdicke eingedampft. Es hinterblieb ein dunkler Sirup (Milchsäure) durchsetzt mit weißen Krystallen (Bernsteinsäure), welche abfiltriert

wurden, worauf die Milchsäure über das Zn-Salz gereinigt wurde. Nach Isolierung der reinen S. erwies sich dieselbe als *inaktive Milchsäure*, deren Trennung in die beiden aktiven Bestandteile über das Strychninsalz leicht gelang. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 821—23. Sept. 1916. [21/12. 1915.] South Bethlehem. Pennsylvania. LEHIGH Univ.) GRIMME.

Heinrich Wieland und Hermann Sorge, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. II. Mitteilung. *Zur Kenntnis der Choleinsäure*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 287; C. 1912. II. 1286.) Die früher für identisch gehaltenen beiden Gallensäuren, *Choleinsäure* *Desoxycholsäure*, und die man zuletzt als Isomere angesehen hatte, und deren verschiedener Charakter jedoch in den letzten Jahren sicher gestellt wurde, zeigen auch beim Erhitzen im Vakuum (zwecks Wasserabspaltung) ein verschiedenes Verhalten. *Desoxycholsäure* geht glatt in *Choladiencarbon säure* über. Auch aus der *Choleinsäure* entsteht zum größten Teil diese Säure, daneben aber als Art von Vorlauf zu 6—8% der eingesetzten Substanz eine bei etwa 58° schmelzende gesättigte Säure. Bei der Einw. von Natriumäthylat auf *Choleinsäure* wird diese Fettsäure in ungefähr dem gleichen Verhältnis abgespalten, der Rest der *Choleinsäure* geht dabei in *Desoxycholsäure* über. Auch ein nicht aus Galle, sondern aus Rindergallensteinen durch einfache Extraktion mit Ä. gewonnenes *Choleinsäure*präparat unterschied sich in nichts von den aus Galle hergestellten *Choleinsäuren*. Die *Choleinsäure* ist also danach nicht als ein Isomeres der *Desoxycholsäure* anzusehen, sondern stellt vielmehr ein eigentümliches Kombinationsprod. aus *Desoxycholsäure* u. Fettsäuren (*Palmitin-* und *Stearinsäure*) dar. Auf 1 Mol. Fettsäure kommen 8 Mol. *Desoxycholsäure*. Die Fettsäure ist so fest an die *Desoxycholsäure* gebunden, daß das gepaarte System der *Choleinsäure* selbst in den Salzen erhalten bleibt. Die *Choleinsäure* bildet das von LATSCHINOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3039) beschriebene, schön krystallisierte Bariumsalz. Eine alkoh. Lsg. der S. läßt beim Einengen nur *Choleinsäure* auskrystallisieren, welche auch beim völligen Verdampfen ungespalten als Rückstand bleibt. Dagegen wird beim Umkrystallisieren aus h. Eg. die Fettsäure abgespalten. Die irrtümliche Ansicht LATSCHINOFFS über die Identität von *Choleinsäure* und *Desoxycholsäure* gründet sich zum Teil darauf, daß die aus Eisessig gewonnene „wässrige *Choleinsäure*“ — d. i. die *Desoxycholsäure* — aus Alkohol zum Teil als wasserfreie *Choleinsäure*, d. i. als wahre *Choleinsäure* auskrystallisiere. — Der Auffassung der *Choleinsäure* als Additionsprodukt von Fettsäure und *Desoxycholsäure* in dem angeführten ungewöhnlichen Verhältnis widerspricht noch die Angabe PREGLS (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 157), nach welcher aus den beiden SS. durch Oxydation mit Chromsäure verschiedene Dehydrosäuren entstehen sollen. Diese Angabe beruht auf Irrtum. Beide Säuren liefern die gleiche *Dehydrodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{38}O_4$; aus der *Choleinsäure* wird nebenbei die Fettsäure abgespalten. Schließlich hat die einfache Synthese der *Choleinsäure* die Vf. zur völligen Klarstellung ihrer Natur geführt. Eine alkoh. Lsg. von *Desoxycholsäure* läßt auf Zugabe von Fettsäure (*Palmitin-*, *Stearin-* oder *Ölsäure*) eine Verb. auskrystallisieren, welche in jeder Beziehung mit der natürlichen *Choleinsäure* identisch ist. Es ist gleichgültig, welche Menge von Fettsäure man zusetzt, immer krystallisiert ein einheitliches Additionsprod. vom F. ca. 186° aus, welches die beiden Komponenten im erwähnten Verhältnis enthält. Aus jeder der drei Fettsäuren erhält man eine besondere *Choleinsäure*, aber die geringe Mischung an dem Fettsäurebestandteil (ca. 8%) ändert den chemischen Charakter so wenig, daß die drei *Choleinsäuren* in ihren physikalischen Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede aufweisen. Sie haben fast den gleichen F., zeigen sehr

ähnliche krystallographische Verhältnisse u. geben daher bei der Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression. Ein geringer Löslichkeitsunterschied veranlaßt, daß bei fortgesetzter Krystallisation der natürlichen Choleinsäure ihr Gehalt an Stearin-Choleinsäure zunimmt, die Ölsäurekomponente dagegen verschwindet. So ist das Präparat, welches LATSCHINOFF messen ließ, nach GROTH reine Cholein-Stearinsäure gewesen. Die Ölsäure wird von der Choleinsäurebildung auch dann ausgeschaltet, wenn ein Vorherrschen der gesättigten Fettsäuren in der Galle die vorhandene Desoxycholsäure mit Beschlag belegt.

Die Cholinsäure als Typus. Mit der Desoxycholsäure vollziehen sich fast überall bei organischen Verb. Anlagerungen wie mit den Fettsäuren. Aus allen untersuchten Reihen konnten schön krystallisierte Derivate dargestellt werden von ähnlicher Festigkeit, wie sie die Gallencholeinsäure besitzt. Die Choleinsäure wird dadurch zu einem Typus für diese neuartigen Kombinationsprodd. der Desoxycholsäure und die Vff. dehnen diesen Namen auf die ganze neue Klasse aus. Die einzelnen Vertreter werden mit dem gemischten Namen bezeichnet, in welchem die veränderliche Komponente vorangestellt ist (z. B. Stearin-Choleinsäure, Xylol-, Campher- usw. Choleinsäure). — Alle herangezogenen *Fettsäuren*, vor der Stearin- und Palmitinsäure abwärts bis zur Essigsäure, geben Choleinsäuren. Ameisensäure gibt keine Choleinsäure. Es sind also die KW-stoffgruppen in den Fettsäuremolekülen, welche die Bindung mit der Desoxycholsäure vermitteln. Die Essigsäure-Choleinsäure ist die von MYLIUS (Ztschr. f. physiol. Ch. 19. 375) erhaltene Krystalleisessigverb. der Desoxycholsäure. In diesen Kombinationen wird das molekulare Verhältnis von Fettsäure zu Desoxycholsäure mit steigendem Mol.-Gew. kleiner. Die Essigsäure-Choleinsäure enthält die Bestandteile im Verhältnis 1 : 1, Palmitin- und Stearinsäure im Verhältnis 1 : 8, in der Propion-Choleinsäure kommen auf 1 Mol. Fettsäure 3 Mol. Desoxycholsäure, in der Buttersäureverb. 4, in der Caprylsäureverb. 5 Mol. Das Verhältnis ändert sich nicht genau arithmetisch, aber es ergibt sich aus der Reihe, daß nicht die Carboxylgruppen, sondern die Methylen-, bezw. Methylgruppen die chemische Energie zur Bindung der Desoxycholsäuremoleküle hergeben. Damit stimmt aufs beste überein, daß sich von der Ameisensäure keine Choleinsäure erhalten läßt. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe* liefern ebenfalls sehr stabile Choleinsäuren. In den genauer untersuchten Verb. des *Xylols* u. *Naphthalins* ist jeweils 1 Mol. des KW-stoffs mit 2 Mol. Desoxycholsäure verbunden. Sie können ohne jede Veränderung aus h. A. umkrystallisiert werden. Weiter wurden Choleinsäuren mit Benzoesäure, Benzaldehyd, Campher, Phenol, Carvon, Salol, Cholesterin und anderen Verb. dargestellt. Ist die Choleinsäure in A. leichter l. als Desoxycholsäure (Phenol-, Campher-, Benzaldehyd-Choleinsäure), so wird zur Darst. die Desoxycholsäure in der Schmelze des anderen Bestandteils gel. und der Überschuß davon durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt. Die Choleinsäuren mit riechender Komponente sind vollkommen geruchlos. In der Benzaldehyd-Choleinsäure hat der gebundene Aldehyd seine Oxydierbarkeit an der Luft verloren. — Zweifellos sind die festen, krystallisierten Choleinsäuren aus außerordentlich großen Molekülen aufgebaut; das Molekulargewicht der Stearin-Choleinsäure ist z. B. 3420. Bemerkenswert ist, daß Substanzen von dieser Molekulargröße, welche der des Eiweißes sich nähert, noch so ausgezeichnet krystallisieren. Die polarimetrische Untersuchung der Lösungen ergibt, daß das Drehungsvermögen der Choleinsäure nicht dem des aktiven Bestandteiles, der darin enthaltenen Desoxycholsäure, entspricht. — Von der *Cholsäure* ließen sich keine den Choleinsäuren analoge Verb. gewinnen, nicht einmal mit den höheren Fettsäuren. Angaben der Literatur, daß *Fettsäure von Cholsäure* zähe zurückgehalten wird, sind falsch; sie sind darauf zurückzuführen, daß die verwendete Cholsäure mit Choleinsäure vermischt war. Damit finden auch die Angaben TAPPEINERS (LIEBIGS Ann. 194. 227; Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 12. 1627) ihre Erklärung, daß bei der *Oxydation von Cholsäure* Fettsäure gebildet werden soll.

Die Salzbildung der Choleinsäure. Die Choleinsäure aus Galle bildet ein einheitliches Bariumsalz. Der Komplex ($8C_{24}H_{40}O_4 + C_{18}H_{36}O_2$) geht unverändert in den Salzzustand hinein. Bariumcholeinat ist in k. A. spielend l. — das Stearat ist darin unl. — und wird aus h., verd. A. in feinen Nadelbüscheln erhalten, welche dem desoxycholsauren Barium sehr ähnlich sind, sich aber durch den feststehenden Fettsäuregehalt von diesem unterscheiden. Die Existenz von Alkalisalzen der Choleinsäure geht daraus hervor, daß eine Lsg. von desoxycholsaurem Natrium die wl. Natronseifen spielend aufnimmt. Der Lösungsgrad der Salze übersteigt das in den freien Choleinsäuren festgestellte Verhältnis; so wird 1 Mol. Natriumpalmitat schon von 2 Mol. Natriumdesoxycholol aufgenommen. In der Salzform äußert also die Desoxycholsäure eine stärkere Bindungskraft als im Zustand der freien Säure. Diejenigen Choleinsäuren, deren Komponenten keine SS. und in W. nicht l. sind, wie die Naphthalin-, Campher-, Benzaldehyd-, Cholesterin-Choleinsäure, verhalten sich bei der Salzbildung etwas anders als die Choleinsäuren der Fettsäurereihe. Bringt man z. B. Naphthalin-Choleinsäure durch verd. Ammoniak zur Lsg., so scheidet sich fast augenblicklich ein Teil des KW-stoffs aus. Es bildet sich dabei ein Gleichgewicht zwischen Choleinat auf der einen, Desoxycholol und Naphthalin auf der anderen Seite. Setzt man der trüben oder von Krystallen erfüllten Lsg. eine solche von desoxycholsaurem Na zu, so geht das Naphthalin wieder als Choleinat in Lsg. Daraus ergibt sich, daß Stoffe, welche in W. so gut wie unl. sind, z. B. Naphthalin, Xylol, Cholesterin, Strychnin, Azobenzol, Campher, durch eine wss. Lsg. von Natriumdesoxycholol in Lsg. gebracht werden. Beim Lösen derartiger Choleinsäuren in Lauge oder Soda wird der neutrale Bestandteil im allgemeinen nicht abgespalten; die Lsgg. bleiben im Gegensatz zu den ammoniakalischen klar. — Die *Cholsäure* zeigt in ihren Alkalisalzen ebenfalls die Fähigkeit, eine große Menge wasserunl. Stoffe zu kombinierten Salzen zu lösen.

Physiologische Bedeutung der Galle. Auf Grund chemischer Kenntnisse wird in Zusammenhang mit der neuentdeckten Eigenschaft gallensaurer Alkalisalze, wasserunlösliche Stoffe in Lösung zu bringen, folgendes ausgeführt: Durch die Isolierung der Glykocholeinsäure (WAHLGREN, Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 556; C. 1902. II. 1420) und der Taurocholeinsäure (GULBRING, Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 456) ist erwiesen, daß das Choleinsäureprinzip (d. i. die Anlagerungsfähigkeit der Gallensäuren) auch für die gepaarten Desoxycholsäuren Gültigkeit hat. In der Galle selbst finden sich diese Eigenschaften der freien gallensauren Salze unverändert wieder. Es war bisher verständlich, wie Stoffe von sehr geringer Wasserlöslichkeit, z. B. gewisse Alkaloide, wie *Strychnin* oder *Chinin*, per os eingegeben, so rasch zur Resorption und Wirkung kommen können, obwohl sie, nach den Erfahrungen im Reagensglas, unter der alkal. Wrkg. des Darmsaftes als freie unl. Basen augenblicklich zur Fällung kommen müßten. Verss. mit beiden Alkaloiden zeigen, daß durch *Natriumdesoxycholol* und auch *Natriumcholol* ihre Fällbarkeit aufgehoben wird. Frische Galle bringt die gleiche Wrkg. hervor. Die Vf. glauben, daß durch das Choleinsäureprinzip die *Resorption von in W. unl. Stoffen* ganz allgemein erklärt wird, daß also die Galle u. a. auch die wichtige Funktion hat, Substanzen, welche durch die Verdauung nicht zur Lsg. kommen, durch die Darmwand hindurch zu transportieren. Von diesem Gesichtspunkte wird auch die Resorption von unverseiftem Fett verständlich. Gallensaure Salze l. auch Fette. Die Aktivierung der Darm lipase durch die Galle dürfte damit zusammenhängen, daß das Fett in Lsg. gebracht u. dadurch der Einw. des Enzyms leichter zugänglich gemacht wird. Die Fettslg. durch gallensaure Salze läßt sich an der

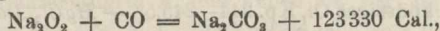
Milch sehr deutlich demonstrieren. — Auch die Cholesterinresorption wird von den Vf. gestreift und auf die Wichtigkeit der Lsg. der Frage hingewiesen, ob das Blut gallensaure Salze enthält oder nicht, für das Problem der Hydrodiffusion der Körperzellen und für die Mechanik des ganzen Stoffwechsels.

Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Gewöhnliche Choleinsäure* (Gemisch von Palmitin- u. Stearin-Choleinsäure); Krystalle (aus 5 Tln. h. A. oder 6 Tln. Holzgeist) (zu Rosetten vereinigte Prismen mit abgeschrägter Basis aus verd. Lsgg.); F. 186—187°; E. 175°; $[\alpha]_D^{20} = +48,28^\circ$. — Um die Fettsäuren aus der Choleinsäure abzutrennen, verdrängt man sie durch Xylol oder Eg. (Aufkochen mit der vierfachen Menge). — *Eisessig-Choleinsäure*; enthält auf 1 Mol. Desoxycholsäure 1 Mol. Essigsäure, $C_{24}H_{40}O_4 \cdot C_2H_4O_2$; Krystalle; F. 144—146°; geruchlos; gibt im Hochvakuum bei 110° langsam die Essigsäure ab; reagiert gegenüber Lackmuspapier nicht sauer. — *Äthylätherverb. der Desoxycholsäure*. Krystallinisch. — Reine *Desoxycholsäure* wird durch Krystallisation aus A. gewonnen; es bilden sich zuerst glänzende, tetragonale Krystalle (aus 2 $\frac{1}{2}$ Tln. A.); sie schm. bei 125° unter Aufschäumen; diese Krystalle verwittern an der Luft, bilden kreibige Pseudomorphosen und zeigen dann den scharfen F. 172° der reinen S.; $[\alpha]_D^{20}$ in A. (Konz. 2,0344%) = +57,02°. — *Desoxycholsäureäthylester*, $C_{26}H_{44}O_4$ (bearbeitet von Frl. H. Stender); aus Nadeln zusammengesetzte kugelige, ll. Aggregate (aus Lg.); F. 81°; $[\alpha]_D^{20}$ in A. (Konz. 2,0336%) = +49,66°. — *Dehydrodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_4$ (mit Frl. H. Stender); aus Desoxycholsäure oder aus Choleinsäure in Eg. mit Chromsäure; zerrissene, unregelmäßige, glänzende Blättchen (aus wenig A.); F. 188—189°; $[\alpha]_D^{20}$ (Konz. 1,987%) = +92,09°.

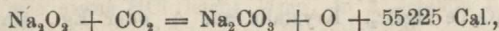
Stearin-Choleinsäure, $(C_{24}H_{40}O_4)_6 \cdot C_{18}H_{36}O_2$, aus Desoxycholsäure (Äther- oder Eisessigverb.), gel. in h. A., und Stearinsäure; rhombisch-bisphenoidische (nach STEINMETZ) Krystalle (aus 4 $\frac{1}{2}$ —5 Tln. h. A.); F. 186—187°; $[\alpha]_D^{20}$ in A. (Konz. 2,0664%) = +49,11°. — *Palmitin-Choleinsäure*, $(C_{24}H_{40}O_4)_6 \cdot C_{16}H_{32}O_2$; rhombisch-bisphenoidische (nach STEINMETZ). Krystalle (aus A.); F. 184—185°. — *Olein-Choleinsäure*; rhombisch-bisphenoidische (nach STEINMETZ) Nadeln (aus A.); F. 185 bis 186°. — *Caprylo-Choleinsäure*, $(C_{24}H_{40}O_4)_6 \cdot C_8H_{16}O_2$; Krystalle (aus A.); F. 170 bis 172°. — *Butyro-Choleinsäure*, $(C_{24}H_{40}O_4)_4 \cdot C_4H_8O_2$; F. unscharf 170°. — *Propio-Choleinsäure*, $(C_{24}H_{40}O_4)_8 \cdot C_3H_6O_2$; Krystalle (aus wenig h. A.); F. unscharf 168°. — *Aceto-Choleinsäure*; F. 145° (scharf) unter Aufschäumen; $[\alpha]_D = +53^\circ$. — *Benzol-Choleinsäure*; Spieße; F. 164° (unter Aufschäumen). — *Xylol-Choleinsäure*, $(C_{24}H_{40}O_4)_2 \cdot C_8H_{10}$; breite, häufig federartig verwachsene Lanzetten (aus Xylol); seidenweiche, zu Kugeln zusammengeballte Nadeln (aus A.); sintert gegen 170°; F. 183°; l. in verd. NaOH oder Sodalg. — *Naphthalin-Choleinsäure*, $(C_{24}H_{40}O_4)_2 \cdot C_{10}H_8$; glänzende Nadeln; F. 182°; $[\alpha]_D^{20}$ in A. (Konz. 2,0392%) = +47,56°; verhält sich gegen Alkalien wie die Xylolverb. — Anilin, Diphenylamin, Azobenzol, Nitrobenzol, Benzoesäureester, Phenolblau, Kolophonium und viele andere Verbb. werden durch $\frac{2}{5}$ -n. Desoxycholatlsg. gelöst. Eingehender werden die Lösungsverss. mit Cholesterin, MilCHFett, sowie den Alkaloiden Chinin und Strychnin beschrieben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 1—27. 31/3. [März] 1916. München. Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften.)

BLOCH.

C. Zenghelis und Stavros Horsch, *Chemische Einwirkung des Natriumperoxyds auf die Kohlenstoffoxyde*. CO und Na_2O_2 reagieren ziemlich lebhaft unter geringer Temperatursteigerung im Sinne der Gleichung:



während die Einw. von Na_2O_2 auf CO_2 :



bei welcher sich aktivierter O entwickelt, sehr lebhaft unter starker Temperatursteigerung verläuft, obgleich der thermische Effekt ein geringerer ist. Die größere Lebhaftigkeit der Rk. im letzteren Falle dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Rk. in 2 Phasen, B. des Percarbonats, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, und Zerfall des letzteren in Na_2CO_3 , CO_2 und O, verläuft. — Bei der Einw. von CO_2 auf ein Gemisch von Na_2O_2 mit leicht oxydierbaren Substanzen, wie Al, Kohlenstoff, Baumwolle, Holz, S, Fe etc., tritt eine sehr heftige Rk. ein, die bis zur Entzündung der M. in einzelnen Fällen, z. B. in Ggw. von Mg, zur Explosion führt. Pulverisiertes Fe verbrennt lebhaft unter B. von Na_2FeO_4 . Ein Gemisch von N_2O_2 u. Zn reagiert mit CO_2 erst beim Erhitzen, ein solches von Na_2O_2 und fein pulverisiertem Cu noch schwächer. Dieselben Rkk. vollziehen sich mit der gleichen Lebhaftigkeit an freier Luft oder im Verbrennungsröhr, bezw. in letzterem, wenn die Luft durch N ersetzt ist. Im letzteren Falle findet aber Zertrümmerung der Röhren statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 388—90. [16/10.* 1916.] DÜSTERBERN.

Karl Lederer, Über o- und p-Triphenyltelluroniumsalze. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1385; C. 1916. II. 223.) Setzt man p-Phenetylmagnesiumbromid in absol. Ä. mit TeCl_4 um und zerlegt das Reaktionsprod. mit W., so erhält man ein Gemisch von Tri-p-phenetyltelluroniumchlorid und -bromid, das man durch Behandeln mit KJ in wss. Lsg. in das entsprechende Jodid überführt. — Tri-p-phenetyltelluroniumjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{TeJ}$. Rhombische Säulen aus A., sintert von 205° ; schm. zwischen 208 und 209° ; swl. in W.; ll. in sd. A., sll. in Chlf. — Bromid, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{TeBr}$. Nadeln aus A. + Ä.; sintert bei 216° ; schm. bei 218° ; wl. in W., l. in w. A., sll. in Chlf.; unl. in Ä. — Pikrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{O}_{10}\text{TeN}_3$. Rhombische Plättchen aus A.; sintert von 173° an; schm. zwischen 178 u. 179° . — Tri-o-phenetyltelluroniumjodid, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{TeJ}$. Analog der p-Verb. aus o-Phenetylmagnesiumbromid und TeCl_4 . Nadeln aus W. oder A.; sintert von 224° an; schm. zwischen 226 u. 227° ; zwl. in W.; ll. in h. A., sll. in Chlf. — Bromid, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{TeBr}$. Säulen aus W., Nadeln aus A. + Ä.; sintert von 200° an; schm. zwischen 202 u. 203° ; sll. in Chlf., ll. in w. A. — Pikrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{O}_{10}\text{TeN}_3$. Würfel aus A.; sintert von 161° an; schm. zwischen 164 u. 165° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2529—31. 25/11. [9/10.] 1916. Brüssel.) SCHMIDT.

Karl Lederer, Über o-Phenetyltellurverbindungen. Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2049; C. 1916. I. 93) hat bereits früher darauf hingewiesen, daß die von RUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2828; C. 98. I. 124) und ROHRBAECH (LIEBIGS Ann. 315. 9; C. 1901. I. 688) aus TeCl_4 und Anisol, bezw. Phenetol erhaltenen Dianisyl-, bezw. Diphenetyltelluroniumdichloride nicht, wie ROHRBAECH annimmt, p-Verbb., sondern Methylenderivate von der Form $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{TeCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ sein dürften. Wie der Vf. dann festgestellt hat, besitzen das Di-p-anisyltellurid und das Di-p-phenetyltellurid, sowie ihre Derivate ganz andere Eigenschaften, als die von RUST und ROHRBAECH beschriebenen Verbb. Da bei der Einw. von TeCl_4 auf Anisol, bezw. Phenetol auch o-Derivate entstehen könnten, hat der Vf. das Di-o-phenetyltellurid und Derivate desselben dargestellt; auch diese Verbb. sind mit den von RUST und ROHRBAECH beschriebenen Körpern nicht identisch. — Di-o-phenetyltellurid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$. Man setzt o-Phenetylmagnesiumbromid ($2\frac{1}{2}$ Mol.) in Ä. mit TeBr_2 (1 Mol.) um, führt zur Reinigung das Tellurid in das Dibromid über und reduziert das letztere mittels Methylmagnesiumjodids. Schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl, Kp. 244 — $245,5^\circ$. — HgCl_2 -Doppelsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Te} \cdot \text{HgCl}_2$. Aus HgCl_2 und dem Tellurid in h. alkoh. Lsg. Prismatische Säulen aus A. oder Eg.; sintert von 170° an; F. 174 — 175° ; wl. in A.; leichter l. in Eg. — HgBr_2 -Doppelsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Te} \cdot \text{HgBr}_2$. Krystalle aus A. oder Eg., sintert von 158° an

F. 162—163°; wl. in Eg. — *HgJ₂-Doppelsalz*, $C_{10}H_7O_2Te \cdot HgJ_2$. Gelbes, amorphes Pulver; sintert bei 65°, schrumpft bei weiterem Erhitzen allmählich zusammen wird ölig und bildet gegen 90° ein klares, gelbes Öl. — *Di- α -naphthyltelluroniumdichlorid*, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine äth. Lsg. des Tellurids. Säulen (aus Bzl.), weniger gut ausgebildete Krystalle (aus Bzl. + Bzn.); sintert von 160° an; F. 163—164°; l. in Bzl., Chlf., CS_2 ; ll. in w. CCl_4 ; wl. in A. noch weniger l. in Bzn. — *Dibromid*, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$. Aus dem Tellurid u. Brom in Ä. Vierseitige Säulen aus Bzl. + Bzn., sintert bei 180°; F. 183—184°; l. in Bzl., Chlf., CS_2 , CCl_4 ; swl. in A.; fast unl. in Bzn. — *Dijodid*, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeJ_2$. Aus dem Tellurid und Jod in Ä. Rotbraune, bläulich schimmernde Nadeln oder rhombische Tafeln aus Bzl. + A.; sintert von 212° an; F. 214—215°; sll. in Chlf. u. CS_2 ; l. in Bzl. und w. CCl_4 ; swl. in Bzn. und A. — *Di- α -naphthyltelluroniumoxyd*, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeO$. Aus dem Dibromid mittels konz. NH_3 auf dem Wasserbade. Nadeln aus Toluol; sintert bei 202°; F. 205—206°; sll. in Chlf., A.; ll. in der Wärme in Bzl. und CS_2 ; wl. in CCl_4 ; unl. in Bzn. Oxydiert sich in Lsg. an der Luft. — *Di- α -naphthylmethyltelluroniumjodid*, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot J$. Beim Kochen des Tellurids mit CH_3J . Krystalle aus Chlf. + absol. Ä.; Säulen aus W.; sintert bei 134°; F. 138—140°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2532—38. 25/11. [9/10.] 1916. Brüssel.) SCHMIDT.

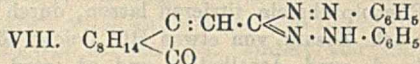
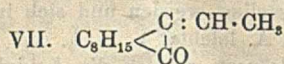
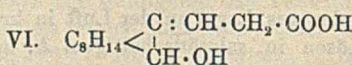
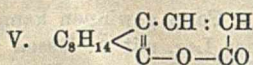
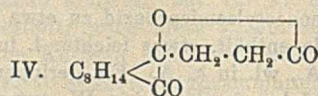
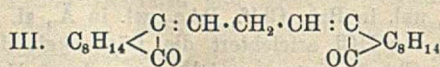
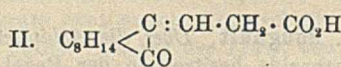
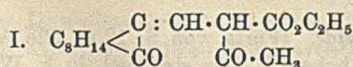
Karl Lederer, *Über α -Naphthyltellurverbindungen*. Das von LYONS u. BUSH (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 834; C. 1908. II. 251) beschriebene *Di- α -naphthyltellurid* $(C_{10}H_7)_2Te$ wird durch Umsetzung von α -Naphthylmagnesiumbromid in Ä. mit $TeBr_2$ erhalten. Zur Reinigung führt man das rohe Tellurid in das Dibromid über und reduziert das letztere mit Äthylmagnesiumjodid in Ä. Das gereinigte Tellurid wird wiederholt aus A. umkrystallisiert. — *HgCl₂-Doppelsalz*, $C_{20}H_{14}Te \cdot HgCl_2$. Aus dem Tellurid in Ä. mittels $HgCl_2$ in W. Gelbes Krystallpulver aus A., sintert von 183° an; F. 187—188° (Zers.). — *HgBr₂-Doppelsalz*, $C_{20}H_{14}Te \cdot HgBr_2$. Aus dem Tellurid und $HgBr_2$ in A. Gelbes Krystallpulver; sintert von 176° an; F. 178—179°. — *HgJ₂-Doppelsalz*, $C_{20}H_{14}Te \cdot HgJ_2$. Gelbe, körnige M., sintert von 148° an; F. 152—153° (Zers.). — *Di- α -naphthyltelluroniumdijodid*, $(C_{10}H_7)_2TeJ_2$. Aus dem Tellurid und Jod in Ä. Bordeauxrote Nadeln aus Toluol; schm. zwischen 184 und 186°; ll. in der Wärme in Bzl., Chlf., CS_2 ; fast unl. in PAe., Bzn., A. — *Di- α -naphthyltelluroniumoxyd*, $(C_{10}H_7)_2TeO$. Aus dem Dinaphthyltelluroniumdibromid mittels NH_3 auf dem Wasserbade. Krystallpulver aus Toluol; F. 224—225° (Zers.); in der Wärme l. in Bzl. u. CS_2 ; kaum l. in Bzn. u. CCl_4 . — *Dinaphthylmethyltelluroniumjodid*, $(C_{10}H_7)_2Te(CH_3) \cdot J$. Aus dem Tellurid und CH_3J . Nadeln; erweicht bei 141°; schm. bei 146° (Zers.); swl. in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2663—66. 25/11. [21/10.] 1916. Brüssel.) SCHMIDT.

J. Bongault, *Über die Acidylsemicarbazide*. (Forts. von S. 12.) Die Acidylsemicarbazide besitzen in der Regel einen hohen F., sie sind swl. in k. W. (das Phenacetylsemicarbazid zu etwa 0,3%), noch schwerer in W., welches NaOH oder Soda enthält, etwas leichter l. in h. W., unl. in Bzl., Chlf., PAe., wl. in Ä., zl. in h. A., wl. in k. A. Ein geringer Zusatz von HCl erleichtert die Löslichkeit der Acidylsemicarbazide in W. unter B. von Chlorhydraten, welche man durch Verdampfen der wss. Lsgg. an der Luft in krystallinischer Form gewinnen kann. Auch durch Lösen in salzsäurehaltigem A. und Fällen der Lsg. mit Ä. lassen sich die Chlorhydrate darstellen; es sind Monochlorhydrate, die sich durch Alkali in Ggw von Phenolphthalein titrieren lassen, durch W. dissoziiert werden und sich in W. erst nach Zusatz von etwas HCl leicht lösen, in A. leichter l., in Ä. unl. sind. Durch sd. verd. Ätzalkalien und sd. verd. Mineralsäuren werden die Acidylsem-

carbazide langsam in die freien SS. und Semicarbazid, bezw. Hydrazin, CO_2 und NH_3 zerlegt. Fast augenblicklich erfolgt die Verseifung durch Hypobromite und Hypojodite. Essigsäureanhydrid bewirkt lediglich eine Verseifung des Acidylsemicarbazids. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 305—7. [25/9.* 1916].) DÜSTERBEHN.

P. Bohrisch, *Über natürlichen und synthetischen Campher*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 55. 1003; C. 1915. I. 99.) Eine zusammenfassende Übersicht über die Darst., Eigenschaften und Prüfung des natürlichen und synthetischen Camphers. (Pharm. Zentralhalle 57. 683—90. 12/10. 699—703. 19/10. 1916. Dresden.) DÜSTERBEHN.

H. Rupe und E. Burckhardt, β -[Camphoryliden-3]-propionsäure („Methylencampheressigsäure“). Durch Einw. von Methylencampherchlorid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 25; C. 1916. I. 291) auf Na-Acetessigester versuchten Vf., α -[Camphoryliden-3-methyl]-acetessigester (Methylencampheracetessigester) (I.) darzustellen, um diesen mit Hilfe der Ketonspaltung in Methyl-[β -camphoryliden-3-äthyl]-keton zu verwandeln. Das Acetessigesterderivat scheint jedoch unbeständig zu sein; in alkoh. Lsg. findet Säurespaltung statt, und der Acetylrest wird als Essigester abgespalten. Bei Anwendung von alkoholfreiem Na-Acetessigester verläuft die Rk. kompliziert. Das Hauptprod. der Synthese ist der Ester der β -[Camphoryliden-3]-propionsäure oder Methylencampheressigsäure (II.). In kleiner Menge entsteht bei der Rk. α,γ -Di-[camphoryliden-3]-propan oder Bismethylencamphermethan (III.). Die S. II. geht beim Kochen mit Alkali in das Lacton der β -[Oxy-3-camphoryl-3]-propionsäure (IV.) über. Durch Na-Amalgam wird die Doppelbindung der Methylencampheressigsäure nicht angegriffen. Mit Diazoniumsalzen liefert sie in alkal. Lsg. gefärbte Formazylderivate. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 geht die Verb. II. in ein δ -Lacton, wahrscheinlich der Formel V., über. — β -[Camphoryliden-3]-propionsäureäthylester (Methylencampheressigsäureäthylester), $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$; in ein Gemisch von 100 g Methylencampherchlorid und 75 g Acetessigester läßt man bei 60° 11,5 g Na in A. zufließen und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade; stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; Kp_{10} 171 — 172° ; Kp_{12} 173 — 174° ; Kp_{737} 291° unter leichter Zers. Das Reaktionsprod. enthält außerdem Äthylacetat und Oxymethylencampheräthyläther, Kp_{12} 173 — 174° , und Bismethylencamphermethan. Bei Einw. von Na-Acetessigester auf Methylencampherchlorid in Abwesenheit von A. wurde ein dickes, anscheinend nicht destillierbares Öl erhalten, aus dem ein Semicarbazon vom F. 257 — 259° dargestellt wurde. — α,γ -Bis-[camphoryliden-3]-propan (Bismethylencamphermethan) (III.); gelbe Nadeln aus Chlf. und A.; F. 265 — 267° . — Methylencampheressigsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ = II., erhalten durch 12-stdg. Schütteln des Äthylesters mit rauchender HCl ; Krystalle (aus Bzn. + Bzl.); F. 106° ; wl. in Bzn., unl. in W. Der Ester addiert nicht HBr . Bei Einw. von KHSO_4 liefert der Ester



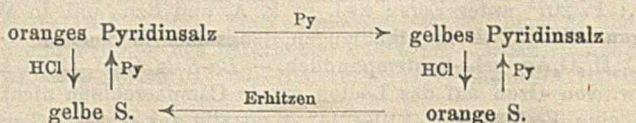
gewisse Mengen Äthylidencampher. Die S. addiert Br und liefert ein nicht kristallisierendes Dibromid. Durch Einw. von Ozon auf Methylenecampheressigsäure und Zers. des Ozonids mit W. wurde *Campherchinon* erhalten. — Methylcampheressigsäure geht unter der Einw. von Na-Amalgam in eine *Verb.* $C_{13}H_{20}O_3 = VI.$ über.

Lacton der β -[Oxy-3-camphoryl-3]-propionsäure (IV.), erhalten durch Einw. von konz. KOH auf Methylenecampheressigsäure, bezw. deren Äthylester; Nadelchen aus wss. A.; F. 207° unter Zers.; zwl. in k. Ä. und Bzn., unl. in W., ll. in den übrigen organ. Mitteln; ll. in Alkalilaugen, langsamer in Sodalsg. — *Ag-Salz der Oxyssäure*, $C_{13}H_{19}O_4Ag$, sehr lichtempfindlich. — *Ba-Salz*, $C_{26}H_{38}O_8Ba$, kristallinisch. — Bei Einw. von Ozon auf das Lacton wurde Campherchinon nicht erhalten; es bildete sich eine *Verb.* vom F. 210–211°, Krystalle aus A. — δ -Lacton, $C_{13}H_{16}O_2 = V.$, erhalten durch Eintragen von Methylenecampheressigsäureäthylester in eiskalte konz. H_2SO_4 und 3-stdg. Erwärmen der Lsg. auf 60°; das Prod. wird auf Eis gegossen, in Ä. mit Bicarbonat geschüttelt etc. und schließlich destilliert (Kp.₁₀ 162 bis 163°); Nadeln aus A. unter Zusatz von etwas W., bezw. aus verd. Essigsäure; F. 66°; ll. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von CCl_4 und W.; flüchtig mit Wasserdampf, wobei ein großer Teil in Methylcampheressigsäure verwandelt wird; unl. in k. Bicarbonat, Soda, NaOH; l. in Sodalsg. nach 1-stdg. Kochen unter Umwandlung in die S., desgleichen beim Erwärmen mit 2%ig. NaOH, geht beim Erhitzen auf 150° mit W. im Einschmelzrohr in *Äthylidencampher* über. — *Verb.* $C_{13}H_{15}O_2Br$, erhalten durch Einw. von Br auf das δ -Lacton in Chlf.- oder CS_2 -Lsg.; schwachgelbe Krystalle aus verd. A.; F. 104–105°. Durch Einw. von Ozon auf das Lacton und Zers. des Ozonids mit W. wurde eine Substanz vom Kp.₁₃ 140–155° erhalten, aus der ein Semicarbazon vom F. 207° unter Zers. (Krystalle aus A.) dargestellt werden konnte. — *Äthyliden-3-campher*, $C_{12}H_{18}O = VII.$, B. durch Erhitzen von Methylenecampheressigsäureester mit W. auf 160° im Bombenrohr unter Zusatz eines Weinsäurekrystalles; Öl; Kp.₁₀ 101–102°; erstarrt in der Kältemischung zu Nadeln, F. 20–22°, geht durch Einw. von Ozon in *Campherchinon* über; D.²⁰ 0,8870; $[\alpha]_D = +203,4^\circ$. — *[Formazylmethyl]-3-campher*, $C_{24}H_{26}ON_4 = VIII.$, erhalten durch Zugabe einer Diazoniumchloridlg. zur Lsg. der Methylenecampheressigsäure in Soda; roter, amorpher Farbstoff; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unl. in Alkalien und Carbonaten; F. 152–154°. Die blaugüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bald braun und liefert beim Eingießen in W. eine gelbgrüne M., vermutlich ein Triazinderivat des Methylenecamphers. Mit *Diazobenzolsulfosäure* liefert Methylenecampheressigsäurelg. in Ggw. von Alkali allmählich eine tief heidelbeerfarbene Lsg.; in der schwach essigsäuren Lsg. wird Seide hellrot, Wolle rostrot gefärbt. — *Phenylisocrotensäure* liefert unter analogen Bedingungen mit *Diazobenzolsulfosäure* eine rotbraune Farbstofflg., die in saurem Bade Wolle gelb bis hellorange ausfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2547–63. 25/11. [7/10.] 1916.)

SCHÖNFELD.

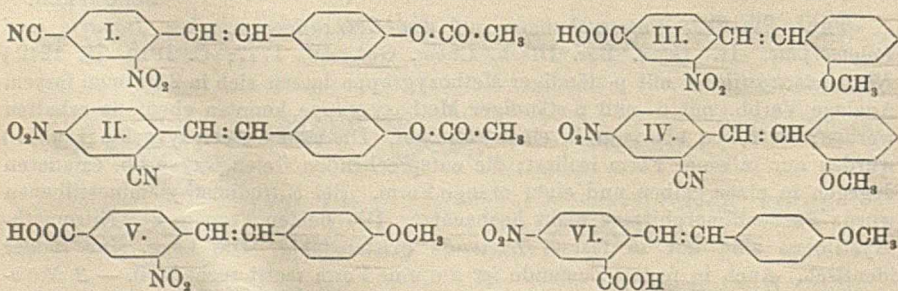
Paul Pfeiffer, *Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie*. II. (I. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1777; C. 1915. II. 1242.) *Nitromethoxystilbene* mit p-ständiger Methoxygruppe lassen sich in 2 Formen fassen. Analoge Verbb. mit o- und p-ständiger Methoxygruppe konnten ebenfalls erhalten werden; sie treten aber nur in einer Form auf. Die beiden Acetoxyverbb. (I. u. II.) wurden nur in einer Form isoliert; die entsprechenden freien Oxyverbb. existieren dagegen in einer gelben und einer orange Form. Bei Nitrodimethylaminostilbenen wurde Farbendimorphismus nicht beobachtet. Die beiden Formen der Nitromethoxystilbene sind nur in festem Zustande existenzfähig. Die Lsgg. sind immer identisch. Auch in festem Zustande ist die eine Form meist recht labil. — *2-Nitro-4-methoxystilben-4-carbonsäure* tritt in einer gelben und einer orange Modifikation auf (vgl. l. c.). Auch das Pyridinsalz existiert in 2 Formen. Beim Kristallisieren

der S. aus viel Pyridin bilden sich gelbe Nadelchen, aus wenig Pyridin ein orange-farbenes krystallinisches Salz. Das orange Salz geht in HCl in die gelbe, das gelbe Pyridinsalz bei Einw. von HCl in die orangefarbene S. über. Die beiden SS. lassen sich wieder rückwärts in die zugehörigen Pyridinsalze überführen. Für die gegenseitigen Beziehungen der Säure- und Pyridinsalzformen ergibt sich folgendes Schema:



Stilben-o-carbonsäure liefert zwar ein gelbes und ein orange Pyridinsalz; beim Verwittern oder bei Einw. von HCl gaben aber beide Salze dieselbe S. Da die verschiedenfarbigen Formen nur in krystallisiertem Zustande auftreten, so liegt Polymorphismus vor. Da aber zwischen den Angehörigen zweier verschiedener Formenpaare reversible Beziehungen bestehen, so muß man sie zu den chemischen Isomeren rechnen. Es liegt also ein typischer Übergang zwischen Isomerie und Polymorphie, *Kryptoisomerie* (vgl. SCHAUM, C. 1914. I. 1136), vor.

Experimentelles. *2-Nitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure* (III), B. durch Verseifen des entsprechenden Nitrils (vgl. PFEIFFER, BRAUDO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1803; C. 1915. II. 1242) mit alkoh. NaOH; gelbe Nadeln aus Eg. mit 1 Mol. Essigsäure; F. 230°; verwittert an der Luft zur freien S.; grünstichig gelbes Pulver; gelbe Blättchen aus Dichloressigsäure, die grünstichig gelb verwittern; grünstichig gelbe, lösungsmittelfreie Krystalle aus Propionsäure und Trichloressigsäure. — *Pyridinsalz*, gelbe Nadeln. 0,01 g S. löst sich in 1 ccm $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ orangegelb, in 1 ccm Essigsäure, Propionsäure, A. grünstichig gelb. — *K-Salz*, weißlichgelbe Nadeln aus W. (mit 1 Mol. H_2O), wird beim Erhitzen unter Wasserverlust orangegelb. — *2-Cyan-4-nitro-2'-methoxystilben* (IV.), B. durch 1 1/2-stdg. Erhitzen von p-Nitro-o-tolunitril mit Salicylaldehydmethyläther in Ggw. von Piperidin auf 150°; gelbe Nadelchen aus Eg.; F. 146—148°; swl. in sd. A., leichter l. in Eg. Ist sehr schwer verseifbar; bei 8-stdg. Kochen mit wss. KOH bilden sich geringe Mengen der zugehörigen Säure. — *4-Cyan-2-nitro-3'-methoxystilben*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$, B. analog aus o-Nitro-p-tolunitril und m-Methoxybenzaldehyd; grünstichig gelbe Nadeln aus Eg.; F. 163—164°; swl. in A., Ä., Lg., besser l. in Bzl., zll. in Eg. — *2-Nitro-3'-methoxystilben-4-carbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, erhalten durch Erhitzen des Nitrils mit wss.-alkoh. KOH; grünstichig gelbe Nadeln aus Eg., gegen 180° reiner gelb; F. 240°; gibt kein $\text{CH}_3\text{-COOH}$ -Additionsprod.; unl. in W. und Lg., swl. in Ä., besser l. in Bzl., zll. in Eg. — *K-Salz* (+ 1 1/2 H_2O); orangestichig gelbe Blättchen. — *Na-Salz* (mit 2 Mol. H_2O); gelbe Nadelchen, werden in der Hitze orange.



2-Nitro-4'-methoxystilben-4-carbonsäure (V.), Darst. s. l. c. Die orangefarbene

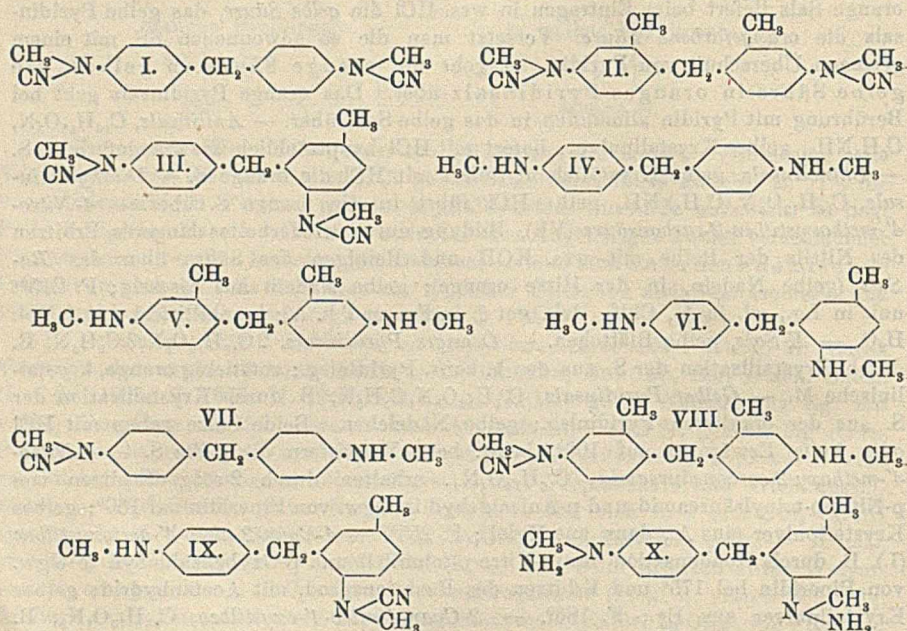
S. geht bei ca. 140° in die gelbe S. über; gegen 200° wird sie wieder orange-farben; beim Abkühlen wird sie wieder gelb. Die orange S. verwandelt sich nach Überschichten mit A. allmählich in die gelbe S.; diese ist also die stabile Form. — *Gelbes Pyridinsalz*, B. durch Verdunsten einer verd. Lsg. der S. in Pyridin; gelbe Nadelchen. *Oranges Pyridinsalz*, $C_{16}H_{13}O_5N, C_5H_5N$, entsteht beim Krystallisieren einer h. gesättigten Lsg. der S. in Pyridin; gelbstichig orange Nadelchen. Das orange Salz liefert beim Eintragen in wss. HCl die *gelbe Säure*, das gelbe Pyridinsalz die *orangefarbene Säure*. Versetzt man die so gewonnenen SS. mit einem geringen Überschuß von Pyridin, so geht die orange Säure in gelbes, die gelbe Säure in oranges Pyridinsalz über. Das orange Pyridinsalz geht bei Berührung mit Pyridin allmählich in das gelbe Salz über. — *Anilinsalz*, $C_{16}H_{13}O_5N, C_6H_5NH_2$, gelbes Krystallpulver; liefert mit HCl hauptsächlich die orangefarbene S. — *Chinolinsalz*, gelbe Kryställchen; liefert mit HCl die orange S. — *Diäthylaminsalz*, $C_{16}H_{13}O_5N, (C_2H_5)_2NH$, gelb; HCl führt in die orange S. über. — *4-Nitro-4'-methoxystilben-2-carbonsäure* (VI.), Bildung durch wiederholtes längeres Erhitzen des Nitrils der Reihe mit wss. KOH und Reinigen der Säure über das *Ba-Salz* (gelbe Nadeln, in der Hitze orange); gelbe Nadeln aus Eisessig; F. 215°; unl. in Lg., wl. in Ä., Chlf., Bzl., gut l. in Eg. und h. A.; krystallisiert mit 1 Mol. H_2O . — *K-Salz*, gelbe Blättchen. — *Oranges Pyridinsalz*, $2C_{16}H_{13}O_5N, 3C_5H_5N$, B. durch Krystallisation der S. aus der h. konz. Pyridinlsg.; rotstichig orange, krystallinische M. — *Gelbes Pyridinsalz*, $C_{16}H_{13}O_5N, C_5H_5N$, B. durch Krystallisation der S. aus der erkalteten Pyridinlsg.; gelbe Nadelchen. Beide Salze geben mit HCl oder beim Erwärmen auf 100°, bezw. beim Verwittern die gelbe S. — *4-Nitro-4'-methoxy-2-carbonsäureamid*, $C_{16}H_{14}O_4N_2$, erhalten durch 2-stdg. Erhitzen von p-Nitro-o-toluylsäureamid und p-Anisaldehyd in Ggw. von Piperidin auf 160°; gelbes Krystallpulver (aus A., dann aus Xylol); F. 255°. — *4-Cyan-2-nitro-4'-acetoxystilben* (I.), B. durch Kondensation von o-Nitro-p-tolunitril und p-Oxybenzaldehyd in Ggw. von Piperidin bei 175° und Erhitzen des Reaktionsprod. mit Acetanhydrid; gelbes Krystallpulver aus Eg.; F. 186°. — *2-Cyan-4-nitro-4'-oxystilben*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, B. durch Erhitzen von p-Nitro-o-tolunitril und p-Oxybenzaldehyd in Ggw. von Piperidin auf 165°; gelbe Nadelchen aus Eg.; F. 226°; gut l. in Eg. und sd. A.; l. in wss. KOH mit roter Farbe. — *Acetylverb.* (II.); gelbe Nadeln aus Eg.; F. 176°. — *2-Nitro-4'-dimethylaminostilben-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, B. durch Verseifung des Nitrils der Reihe mit wss.-alkoh. KOH; fast schwarze Krystalle aus Eg., bezw. Nadeln aus Benzoesäureester; F. 263°; gibt beim Verreiben ein rotes Pulver; l. in A. mit roter Farbe, auf Zusatz von HCl schlägt die Farbe nach Grünstichiggelb um. *HCl-Salz*, $C_{17}H_{16}O_4N_2 \cdot HCl$, gelbe Nadelchen. — *K-Salz*, dunkelrote M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2426—41. 25/11. [9/9.] 1916. Chem. Lab. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

J. v. Braun, *Partielle Verseifung von Biscyanamiden*. Biscyanamide, wie die Verbb. I., II. oder III., lassen sich je nach den Bedingungen zu den zweiseitigen Basen IV., V. und VI. oder zu den unsymmetrischen einsäurigen Aminen VII., VIII. und IX. verseifen. Die einseitige Verseifung läßt sich nur unterhalb 100° durch konz. HCl bewirken. Beim Kochen mit konz. HCl werden beide Cyan-komplexe der Cyanamide gleichzeitig angegriffen.

Verb. $C_{16}H_{17}N_2$ (VII.). Beim Erwärmen des symm. Dicyandimethylaminodiphenylmethans (I.) mit rauchender HCl auf schwach siedendem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 112°. — *HCl-Salz*. In W. wl. — *Nitrosoverb.*, $C_{16}H_{16}N_4O$. Schwach gelb gefärbt; F. 121°. — *Verb.* $C_{17}H_{22}N_2$ (V.). Beim Kochen des 2,2'-Dimethyl-4,4'-dicyandimethyldiaminodiphenylmethans (II.) mit konz. HCl. Blättchen aus Ä. + Lg., F. 81—82°. — *PtCl₄-Salz*. Schwärzt sich von 220° an. — *Benzoylverb.* F. 118°. — *Phenylsulfoharnstoff*. F. 171°. — *Dinitrosoverb.*, $C_{17}H_{20}O_2N_4$. Gelbe Blättchen

aus A., F. 105—106°. — *Verb.* $C_{18}H_{21}N_3$ (VIII.). Aus der *Verb.* II. entsprechend der *Verb.* $C_{16}H_{17}N_3$. F. 89—90°. — *Nitrosoverb.*, $C_{18}H_{20}ON_4$. Gelbe Blättchen aus A., F. 93—94°. — Bei der Verseifung der Dicyanverb. II. zu der Monocyanverb. VIII. ist zunächst nicht zu entscheiden, ob der zu der CH_2 -Gruppe p- oder o-ständige CN-Rest eliminiert wird. Aus Gründen der sterischen Hinderung erscheint das erstere wahrscheinlicher. — *2,4'-Dimethyldiamino-5-methyldiphenylmethan* (VI.).

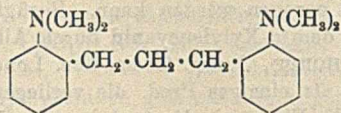


Krystalle, F. 57°. — *Acetylverb.*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. F. 124°. — *Dinitrosoverb.*, $C_{16}H_{18}O_2N_4$. F. 101°; wl. in A. — *Dihydrazin*, $C_{18}H_{22}N_4$ (X.). Krystalle aus A., F. 104—105°. Kondensiert sich mit Ketonen nicht merklich, mit Aldehyden sehr leicht; so liefert es mit Formaldehyd eine bei 140° schm. Verb., mit Önanthol eine Verb. vom F. 54°, mit Benzaldehyd eine Verb. vom F. 220°. Fructose und Dextrose reagieren nicht. Arabinose und Galaktose geben schleimige Ndd., die nach dem Trocknen bei 165°, bzw. 180° schm. Rhamnose liefert einen körnigen, bei 159° schm. Nd. — *Verb.* $C_{17}H_{19}N_3$ (IX.). Krystalle aus A., F. 111—112°. — *Pikrat*. F. 173°; wl. in A. — *Benzoylverb.* F. 100°. — *Nitrosoverb.*, $C_{17}H_{15}ON_4$. Gelbe Blättchen aus verd. A., F. 105°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2600—5. 25/11. [2/10.] 1916. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. u. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. v. Braun, *Über tertiäre Aminobenzylalkohole und ihre Derivate. V. Basische Derivate des Benzophenons.* (IV. Mitteilung s.: v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 691; C. 1916. I. 970; vergl. auch das folgende Referat.) Basische Diphenylmethanderivate, die in o-Stellung zur CH_2 -Gruppe eine Methylgruppe oder Dimethylaminogruppe enthalten, lassen sich durch Chloranil nicht glatt zu den entsprechenden Benzophenonen oxydieren. Der Vf. untersucht, ob sich auf die erwähnten Diphenylmethanabkömmlinge die Methode übertragen läßt, die er am Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2670; C. 1904. II. 443) und am Tetramethyldiaminoxanthen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 989; C. 1916. II. 57) angewendet hat. Diese beruht 1. auf einem Ersatz der $N(CH_3)_2$ -Gruppen durch

$N(CH_3) \cdot CN$ -Gruppen, 2. einer Oxydation der Methylengruppe zu Carbonyl, 3. einer Verseifung der $N(CH_3) \cdot CN$ -Gruppen zu $NH \cdot CH_3$ -Gruppen und 4. der Methylierung der letzteren zu $N(CH_3)_2$ -Gruppen. Die Verss. mit 2,4'-Tetramethyldiamino-5-methyldiphenylmethan und 4,4'-Tetramethyl-2,2'-dimethyldiphenylmethan zeigen, daß die Rkk. glatt verlaufen. Die Oxydation der CH_2 -Gruppe zum Carbonyl wird mittels Chromsäure ausgeführt, die die am Benzolkern haftenden Methylgruppen nicht angreift. — Verb. $C_{18}H_{16}ON_4 = [CH_3 \cdot N(CN)]^4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)^5 \cdot [N(CN) \cdot CH_3]^2$. B. Aus der Verb. $CH_3 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CN) \cdot CH_3$ in Eg. mittels CrO_3 . Nadeln aus Chlf. + A., F. 237°; swl. in A. — Oxim, $C_{18}H_{17}ON_5$. Aus dem Keton u. salzsauren Hydroxylamin in sd. A. Krystalle aus A. + PAe.; F. 177°. — 2,4'-Dimethyldiamino-5-methylbenzophenon, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. Beim Kochen des Ketons mit konz. HCl. Gelbgrünes Pulver aus A., F. 133°. — *PtCl₄-Salz*. Hellgelb; beginnt bei 290° sich zu zers.; unl. in W. — Benzoylverb. F. 202°; wl. in A. — Dinitrosoverb., $C_{16}H_{16}O_3N_4$. F. 221°; ist heller gefärbt, als die Diaminoverb. — 2,4'-Tetramethyldiamino-5-methylbenzophenon, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. Aus der Bismethylaminobase mit 3 Mol. CH_3J auf dem Wasserbade. Blättchen aus A. + Lg., F. 143–144°. — Verb. $C_{19}H_{18}ON_4 = [CH_3 \cdot N(CN)]^4 \cdot C_6H_3(CH_3)^2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)^2 \cdot [N(CN) \cdot CH_3]^4$. Aus der Verb. $CH_3 \cdot N(CN) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CN) \cdot CH_3$ in Eg. mittels CrO_3 . Nadeln aus A., F. 160°. — 4,4'-Dimethyldiamino-2,2'-dimethylbenzophenon, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. Beim Verseifen der Dicyanverb. mittels konz. HCl. Scheidet sich aus verd. salzsaurer Lsg. beim Einleiten von NH_3 in fester Form aus. F. 62–63°. — Dinitrosoverb., $C_{17}H_{18}O_3N_4$. Hellgelbe Krystalle aus verd. A., F. 102°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2605–8. 25/11. [2/10] 1916. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. u. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. v. Braun und K. Heider, *Über tertiäre Aminobenzylalkohole und ihre Derivate. VI. Trioxymethylen und Dimethyl-o-toluidin* (vergl. das vorhergehende Ref.). ALEXANDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2408; C. 92. II. 358) erhielt beim Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit Trioxymethylen in Ggw. von $ZnCl_2$ auf 170 bis 180° eine Base $C_{19}H_{26}N_2$, der er die nebenstehende Formel zuschrieb. Die Vf. haben den Vers. ALEXANDERS wiederholt und hierbei das von v. BRAUN, KRUBER und AUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3056;



C. 1913. II. 1967) beschriebene 4,4'-Tetramethyldiamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$, erhalten. Das angebliche 2,2'-Tetramethyldiaminodiphenylpropan existiert nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2608 bis 2610. 25/11. [2/10.] 1916. Warschau. Chem. Inst. der Univ. und der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

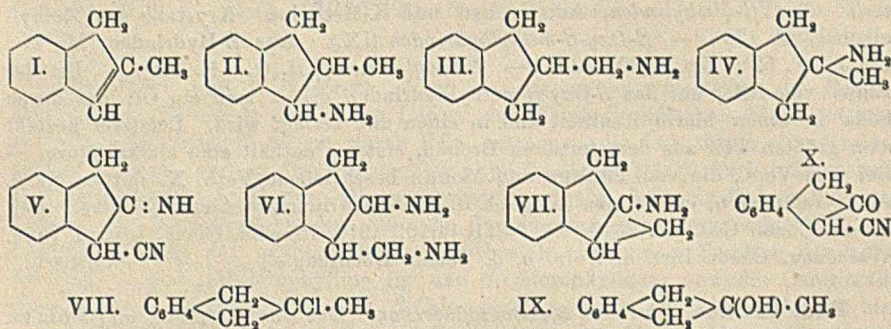
J. v. Braun und Z. Arkuszewski, *Äthylenbromid und Dimethylanilin*. SCHOOP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 2196) erhielt beim Erwärmen von Äthylenbromid mit Dimethylanilin auf dem Wasserbade eine Verb. $C_{18}H_{24}N_2$, die er als Tetramethyldiaminodiphenyläthan, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, beschrieb. Die Vf. haben diese Verb., die bei 8-stünd. Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade in einer Ausbeute von ca. 15% der Theorie erhalten wird, näher untersucht und festgestellt, daß sie mit Bromcyan statt des erwarteten Diaminodiphenylmethanderivats das Phenylmethylcyanamid, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CN$, liefert. Demnach liegt in der SCHOOPSchen Verb. das bekannte Diphenyldimethyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, vor. — Di-p-bromphenyldimethyläthylendiamin, $C_{16}H_{18}N_2Br_2$. Aus der Base und Br in Eg. Krystallmehl aus A., F. 169°. — Di-

phenyldimethyläthylendiamin gibt in schwach saurer Lsg. mit Spuren von FeCl_3 , Chlorkalk oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sowie in alkoh. Lsg. mit Chloranil Färbungen, deren Ton zwischen Grünblau u. Rotblau etwas variiert (vgl. SCHOOP; HEUMANN, WIERNIK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 909; C. 87. 660). Die gleichen Farbererscheinungen zeigen das entsprechende *Trimethylenderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und etwas schwächer das *Tetramethylenderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aber nicht das *Pentamethylenderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2610—12. 25/11. [2/10.] 1916. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. und d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. v. Braun, O. Kruber und E. Danziger, *Untersuchungen in der Indenreihe. III.: β -Amino- β -methylhydrinden aus o-Xylylencyanid*. Das o-Xylylencyanid gibt, wie ZANETTI gezeigt hat, bei der Reduktion mit Na und A. neben dem Diamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$, eine Base, für die sich ziemlich sicher die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ ableiten ließ. Die Vff. haben die Unters. dieser Base, die sich durch fraktionierte Dest. des bei der Reduktion entstehenden Gemisches isolieren läßt, aufgenommen. Sie ist primärer Natur. Das mit dem Benzolkern verbundene Kohlenstoffgerüst enthält keine Doppelbindung und ist mit zwei Kohlenstoffatomen in o-Stellung an den Benzolkern gebunden, da das Amin bei der Oxydation Phthalsäure liefert; der aminohaltige Ring kann nach dem chemischen und physiologischen Verhalten der Base kein hydrierter Naphthalinring sein, man muß vielmehr auf das Vorliegen eines methylierten und amidierten Hydrindenringes schließen. Durch Umwandlung desamins in die quartäre Ammoniumbase $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ und durch Spaltung der letzteren, u. andererseits durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor und Herausnehmen von HCl aus dem Chlorid $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{Cl}$ wird ein Methylinden erhalten, das von dem α -Methylinden verschieden ist und daher das noch unbekannt *β -Methylinden* (I.) sein muß. Für das Amin $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ ergibt sich eine der drei Formeln II., III. und IV., von welchen aber nur Formel IV. mit Rücksicht auf das Verhalten des dem Amin entsprechenden Chlorids $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{Cl}$ mit zweifellos tertiär gebundenem Chlor u. ferner mit Rücksicht auf den Weg, der von o-Xylylencyanid zu der Base führt, in Betracht gezogen werden kann. Bezüglich dieses Weges hat sich ergeben, daß das aus dem o-Xylylencyanid durch Alkali darstellbare cyclische Iminonitril V. (MOORE, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 93. 165; C. 1908. I. 1274) bei der Reduktion als einziges Prod. die vorliegende Base $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ liefert, so daß offenbar die Einw. von Na und A. auf o-Xylylenbromid teils in einer direkten Reduktion (unter B. des Diamins), teils in einer Umlagerung und erst nachfolgenden Reduktion (unter B. des Monoamins) beruht. Die Entstehung von II. und III. aus V. ist undenkbar; die B. von IV. läßt sich deuten, wenn man die Zwischenphasen VI. und VII. annimmt. Die neue Base, die als *β -Amino- β -methylhydrinden* zu bezeichnen ist, besitzt bemerkenswerte physiologische Eigenschaften; sie bewirkt eine Blutdrucksteigerung, die größer als die des β -Phenyläthylamins und des p-Oxyphenyläthylamins (Pyramins) ist u. hat sich — speziell bei subutaner Darreichung — als ein sehr kräftiges, zentral angreifendes Erregungsmittel für Atmung und Motilität erwiesen.

Das o-Xylylencyanid läßt sich bequem mit Na (3-fache Menge) und absol. A. (40-fache Menge) auch in größeren Mengen (bis zu 100 g) reduzieren. Die dabei erhaltenen Basen, das *β -Amino- β -methylhydrinden* (36% Ausbeute) u. das *β, β' -Diamino-o-diäthylbenzol* (18—20% Ausbeute) werden durch fraktionierte Dest. getrennt. — *β, β' -Diamino-o-diäthylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$. Fl., Kp.₁₈ 165—170°; swl. in W. — HCl-Salz. Fest. — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_6$ Pt. Rotgelb; schwärzt sich von 250° an; ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — *Pikrat*. Kristalle; F. 219—220°; ll. in w. A. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$. F. 190°; zl. in A., wl. in Ä.,

swl. in Lg. — *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{24}O_2N_2$. Nadeln; F. 201°; swl. in A. Beim Zusammenschmelzen der Benzoylverb. mit PCl_5 und nachfolgender Dest. im Vakuum tritt Zers. ein. — Bei der erschöpfenden Methylierung des Diaminodiäthylbenzols entsteht eine nicht ganz scharf bei 175–185° schm. *Verb.*, die sich als das fast reine, tertiär-quartäre $C_6H_4[(CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot J$ erweist. — Bei der Einw. von salpetriger Säure auf das Diaminodiäthylbenzol erhält man nicht ein Glykol $C_6H_4(C_2H_5O)_2$, sondern ein in weiten Grenzen siedendes, noch stickstoffhaltiges Öl. Ebenso wenig läßt sich das hier erwartete β, β' -Dioxydiäthylbenzol, $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, durch Reduktion des *o*-Phenylendiessigsäurediäthylesters darstellen. — *o*-Phenylendiessigsäure, $C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Beim Erhitzen von *o*-Xylyleneyanid mit konz. HCl im Rohr auf 110°. — *Diäthylester*, $C_{14}H_{18}O_4$. Öl; Kp.₁₅ 188°.



β -Amino- β -methylhydrinden (IV). Bei der Reduktion des Iminonitrils V. mittels Na und A. Fl., Kp.₁₈ 118–119°; wl. in W. — *HCl-Salz.* F. 241°; ll. in h. A. — *HBr-Salz.* Krystalle, F. 290–293°. — *PtCl₄-Salz.* Gelbe Flocken; zers. sich von 220° ab; wl. in W. — *Pikrat*, $C_{16}H_{16}O_7N_4$. Nadeln aus A., F. 244°. — *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{17}ON$. Krystalle aus A., F. 160°. — *Acetylderivat*, $C_{15}H_{15}ON$. F. 127°; sl. in W. mit neutraler Rk. — *N- β -Methyl- β -hydrindyl-N'-phenylthioharnstoff*, $C_{17}H_{18}N_2S$. Aus der Base u. Phenylsenfö. F. 180°; swl. in A. — *N,N'-Di- β -methyl- β -hydrindyl-thioharnstoff.* Aus der Base und CS_2 . Krystalle. — *Benzolsulfoverb.*, $C_{16}H_{17}O_2NS$. Aus der Base, Benzolsulfochlorid und Alkali. Krystalle aus verd. A., F. 104°. — *Salicylaldehydverb.* Gelbe Krystalle, F. 92°. — Das Aminomethylhydrinden gibt mit salpetriger S. ein stickstoffreies, nicht einheitliches, öliges Prod. — Bei der Einw. von Jod und Alkali auf das Aminomethylhydrinden erhält man ein nicht ganz einheitliches Prod., das im wesentlichen aus dem quaternären Jodid, $C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$, besteht. Zu dieser Verb. kommt man sicherer, wenn man erst die Monomethylbase darstellt und diese dann methyliert. — [*β -Methyl- β -hydrindyl-methylbenzolsulfamid*, $C_{10}H_{11}N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Aus β -Benzolsulfoamino- β -methylhydrinden, CH_3J u. Natriumalkoholatlg. auf dem Wasserbade. F. 93–95°. — [*β -Methyl- β -hydrindyl-methylamin*, $C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CH_3$. Aus der eben beschriebenen Benzolsulfoverb. mittels konz. HCl bei 150°. Fl., Kp.₁₅ 113–118°. — *HCl-Salz*, $C_{11}H_{16}NCl$. Krystalle, F. 212°. — *PtCl₄-Salz*, $C_{22}H_{23}N_2Cl_6Pt$. F. 197°; swl. in W. — *Pikrat*. Dunkelgelb; F. 196–198°. — *Benzoylverb.* Krystalle; F. 95 bis 97°. — *Trimethyl- β -methyl- β -hydrindyl-ammoniumjodid*, $C_{13}H_{20}NJ$. Aus dem β -Methyl- β -hydrindylmethylamin in wss. Suspension mittels 1 Mol. NaOH und 2 Mol. CH_3J . Krystalle aus W., F. 227°. — Das Aminomethylhydrinden und sein Acetylderivat sind gegen Wasserstoff in Ggw. von Pd indifferent. Die Base entfärbt nicht eiskalte schwefelsaure Permanganatlg., ihr Benzoylderivat nimmt kein Brom aus CHl_3 -Lsg. auf. Bei der Oxydation der Base mit alkal. Permanganatlg. entsteht Phthalsäure. Gegen Halogenwasserstoffsäuren ist die Base sehr beständig.

β-Chlor-*β*-methylhydrinden (VIII.). Beim Zusammenschmelzen von Benzoylaminomethylhydrinden mit PCl_5 und bei nachfolgender Dest. unter gewöhnlichem Druck neben Benzonitril. Öl; Kp_{15} 112–114°. — *β*-Methylinden (I.). Beim Destillieren der dem Trimethyl-*β*-methyl-*β*-hydrindylammoniumjodid entsprechenden Ammoniumbase neben Trimethylamin oder beim Erwärmen des *β*-Chlor-*β*-methylhydrindens mit Dimethylanilin oder Chinolin oder in sehr geringer Menge aus dem *β*-Oxy-*β*-methylhydrinden beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen mit KHSO_4 auf 150°. Indenähnlich riechende Fl.; Kp_{20} 62–65°; Kp_{741} 184 bis 185°; D_{14}^{14} , 0,9897; $n_D^{14} = 1,57574$; gibt mit konz. H_2SO_4 eine orangefarbene, harzige Abscheidung ohne gleichzeitige Fluorescenz. Entfärbt Permanganat in der Kälte. Wird von überschüssigem Permanganat zu Phthalsäure oxydiert. — *Anisalverb.* Aus *β*-Methylinden, Anisaldehyd und K-Methylat. Krystalle aus Methylalkohol, F. 120°. — *β*-Oxy-*β*-methylhydrinden (IX.). Aus *β*-Hydrinden, Mg und CH_3J . F. 52°; Kp_{11} 132–135°. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$. F. 145°. — Bei der Einw. von PBr_3 auf das *β*-Oxy-*β*-methylhydrinden erhält man ein Öl, das durch Soda in einen hierin l. Anteil und in einen unl. zerlegt wird. Letzterer besteht zum größten Teil aus dem tertiären Bromid, ersterer enthält eine starke Säure. — Bei dem Vers., die von THORPE und MOORE beschriebene Verb. X. mittels Na u. A. zu reduzieren, erhält man lediglich die feste Natriumverb. dieses Körpers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2642–54. 25/11. [4/10.] 1916. Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. u. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

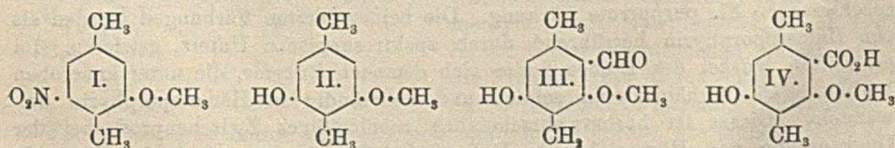
Paul Pfeiffer, *Über das 3,4-Benzofluoren.* Das von PFEIFFER und MÖLLER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3839; C. 1907. II. 1693) durch trockene Dest. des Ca-Salzes der Estersäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_1\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2(\text{COOH})^3$, mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dargestellte 3,4-Benzofluoren ist mit der von SCHAARSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1444; C. 1916. II. 323) beschriebenen Verb. identisch. Es bildet aus wenig h. Eg. gelbe Nadeln, die bald in derbe orange Krystalle übergehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2425. 25/11. [9/9] 1916. Zürich.) SCHÖNFELD.

Alfred Schaarschmidt, *Zur Kenntnis der Anthrachinon-1-diazoniumhalogenide.* Das Anthrachinon-1-diazoniumchlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, wird erhalten, wenn man 1-Aminoanthrachinon in feiner Verteilung mit so viel rauchender HCl anrührt, bis das rote Aminoanthrachinon in das grauweiße Hydrochlorid übergegangen ist, und dann mit der nötigen Menge NaNO_2 bei 30–40° diazotiert, wobei man die Nitritlsg. unter der Fl. einfließen läßt. Glänzende, schwach bräunlichgelbe Plättchen aus W. auf Zusatz von Kochsalzlsg. Das Chlorid ist sehr beständig. Man kann seine wss. Lsg. aufkochen, ohne daß eine wesentliche Zers. erfolgt. Es bildet in W. sehr leicht übersättigte Lsgg., die jedoch beim Hinzufügen von wenig Kochsalzlsg. sofort Krystalle ausscheiden. In festem Zustande kann es tagelang unverändert aufbewahrt werden. — Anthrachinon-1-diazoniumbromid, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Aus dem Chlorid mittels KBr in W. Goldgelbe Krystalle aus W.; in W. schwerer l. als das Chlorid; kann wochenlang unverändert aufbewahrt werden. — 4-Chloranthrachinon-1-diazoniumchlorid. Man führt in Eg. suspendiertes 1-Amino-4-chloranthrachinon (1 Tl.) durch Aufkochen mit HCl (1 Tl.) in das Hydrochlorid über u. gibt dann Amylnitrit (1 Tl.) hinzu. Krystalle; ll. in W. Hält sich im Exsiccator u. vor Licht geschützt monatelang. Beim Erwärmen der mit Na-Acetat versetzten wss. Lsg. auf etwa 40–50° erhält man einen in bräunlichroten Nadeln kristallisierenden Körper. — 4-Chloranthrachinon-1-diazoniumbromid, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$. Aus dem Chlorid in W. mittels KBr . Goldgelbe Nadeln; schwerer l. als das Chlorid. — Das 2-Brom-1-aminoanthrachinon gibt beim Diazotieren in Eg. mittels Amylnitrits keine Diazoverb., sondern einen gelben, in W. unl. Körper, vermutlich die

Nitroverb. des 2-Brom-1-aminoanthrachinons. — *Anthrachinon-1,4-bis-diazoniumchlorid*, $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$. Aus 1,4-Diaminoanthrachinon in Eg. mittels Amylnitrit. Bräunlichrote Nadeln aus Eg. oder W.; sl. in w. W. — Nach den für die Darst. der Anthrachinon-1-diazoniumsalze angegebenen Methoden lassen sich auch die *Anthrachinon-2-diazoniumsalze* leicht erhalten. Sie sind unbeständiger und werden beim Kochen der wss. Lsgg. leichter zu Oxyanthrachinonen verseift, als die entsprechenden 1-Verbb. Die Anthrachinon-1- und -2-diazoniumsalze unterscheiden sich charakteristisch durch ihr Verhalten bei der SANDMEYERSchen Reaktion. Die 1-Derivate geben in der Regel ohne Schwierigkeit und in guter Ausbeute alle typischen Rkk. nach SANDMEYER, während bei den 2-Derivaten diese Rk. nuschwierig und mit sehr geringer Ausbeute durchführbar ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2678—81. 25/11. [25/10.] 1916. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Ch. Dhéré und G. Vegezzi, *Über die Farbenzusammensetzung des Hepatochlorophylls*. Es wurde das in den Lebern der Weinbergschnecken (*Helix pomatia*) enthaltene Chlorophyll diesen durch PAe. entzogen, die Lsg. durch eine Kreideseicht filtriert, und so das Hepatochlorophyll in die einzelnen Farbstoffe zerlegt. Dispektroskopische Unters. dieser Farbstoffe ergab, daß das Chlorophyll der Lebern der Weinbergschnecken dieselbe Farbenzusammensetzung zeigt, wie das rohe Chlorophyll der grünen Blätter. Es besteht aus einem Gemisch der modifizierten α - und β -Chlorophylline (α - und β -Chlorophyllane) und der Carotinoide (Carotin und Xanthophyll). Das β -Chlorophyllan, bezw. β -Chlorophyllin ist hier zum ersten Male im Tierreich festgestellt worden. Das Hepatochlorophyll stammt in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von DASTRE und FLORESCO, sowie MC MUNN aus der pflanzlichen Nahrung dieser Schnecke. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 399—401. [16/10.* 1916].) DÜSTERBEHN.

Adolf Sonn, *Über Flechtenstoffe. II. Synthese der Rhizoninsäure* (vgl. SONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 621; C. 1916. I. 699). Das aus dem m-Dinitro-p-xylole nach v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2320) gewonnene *m-Nitro-p-xylenol* läßt sich mittels Dimethylsulfat in den *Methyläther* (I.) überführen. Aus diesem erhält man bei der Reduktion und dem Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl den *Monomethyläther des Betorcinols* (II.). Dieser läßt sich durch wasserfreie Blausäure und HCl in Ggw. von HCl in einen Aldehyd überführen, dem wahrscheinlich die Formel III. zukommt. Wird der Aldehyd acetyliert, mit $KMnO_4$ oxydiert, und dann der Essigsäurerest wieder abgespalten, so erhält man die von HESSE in mehreren Flechtenstoffen aufgefundene *Rhizoninsäure*, die demnach die durch Formel IV. wiedergegebene Konstitution besitzt.



m-Nitro-m'-methoxy-p-xylole (I.). Aus dem m-Nitro-p-xylenol in KOH mittels Dimethylsulfat. Nadeln aus Methylalkohol; F. 62—62,5°; ll. außer in W. — Base $C_9H_{13}ON = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Durch Reduktion des Nitroäthers mittels Sn u. HCl. — *Salzsaures Salz*, $C_9H_{13}ON \cdot HCl + H_2O$. Nadeln aus W.; schm. wasserfrei bei 250—251° (Zers.). — *Zinndoppelsalz*. Nadeln aus 2-n. HCl; verwittert an der Luft; das wasserfreie Salz zers. sich gegen 250° nach vorheriger Dunkel färbung — *Betorcinolmonomethyläther* (II.). Man diazotiert das Chlorhydrat der Base in

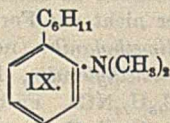
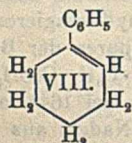
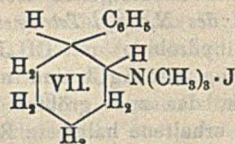
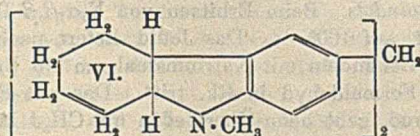
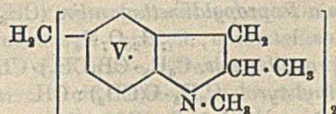
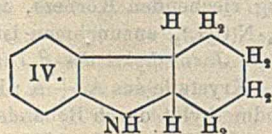
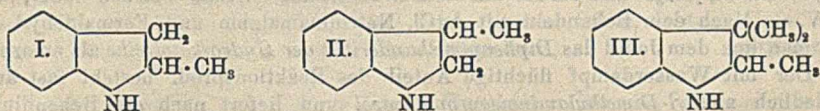
schwefelsaurer Lsg. mittels NaNO_2 bei 0° und verkocht die Diazolsg. Tafeln; ll., außer in W. — *Rhizoninsäurealdehyd* (III.). Man leitet in eine Bzl.-Lsg. des Methyläthers nach Zusatz von AlCl_3 u. wasserfreier Blausäure trocknen Chlorwasserstoff ein, zerlegt mit W., hebt die Benzolschicht ab und erhitzt die wss. Lsg. zum Sieden. Prismen aus verd. A.; F. 136° ; ll. in Ä., Bzl., w. A., w. PAe.; wl. in h. W. Die wss.-alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 braunrot. — *Rhizoninsäure* (IV.). Man kocht den Aldehyd mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, oxydiert das ölige Acetylierungsprod. in Aceton mittels KMnO_4 und verseift das Acetylderivat der Säure mit n. KOH auf dem Wasserbade. Prismen aus verd. A.; würfelförmige Tafeln (aus Eg.). Läßt sich bei schnellem Erhitzen ohne Zers. sublimieren. Da die Säure beim Schmelzen CO_2 abspaltet, ist die Zersetzungstemp. nicht konstant. Nur wenn man zum Schluß sehr langsam erhitzt, findet man den von HESSE angegebenen F. 186° ; bei etwas rascherem Erhitzen zersetzt sich die Säure bei einer um einige Grade höheren Temp. Gibt mit FeCl_3 eine blauviolette Färbung. — *K-Salz*. Nadeln oder schmale Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2589—93. 25/11. [9/10.] 1916. Königsberg i/Pr. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Walther Hausmann, *Zur sensibilisierenden Wirkung der natürlichen Porphyrine*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 30. 276; C. 1911. I. 672.) Neuerdings wurde aus dem Harn eines Bleikranken ein Rohporphyrin gewonnen, das photodynamisch auf rote Blutkörper und Paramäcien wirkt. Das gleiche hatte Vf. früher an einem aus dem Harn eines Hydroakranken ausgezogenen Porphyrin festgestellt, während der Harn selbst die Wrkg. nicht zeigte. Dies führt zu der Ansicht, daß die Porphyrine auch in einer nicht sensibilisationsfähigen Form vorkommen, wodurch sich das häufig beschriebene Auftreten von Porphyrinurien ohne Lichtempfindlichkeit erklärt. Ein besonders deutliches Beispiel hierfür liefert das Porphyrin des Regenwurms *Eisenia foetida*, das nach ZIELINSKA (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, math.-naturw. Kl. 1913. 511) in vivo sogar die Tiere vor Bestrahlung schützen kann, aber, mit HCl enthaltendem A. ausgezogen und nach weiterer Reinigung durch Ausziehen mit Chlf. aus essigsaurer Lsg. in sehr verd. methylalkoh. NaOH gel. (schön rot fluoreszierend), rote Blutkörper intensiv sensibilisiert. (Biochem. Ztschr. 77. 268 bis 272. 30/10. [5/8.] 1916. Wien. Prosektur des K. K. Wilhelminenspitales.) SPIEGEL.

Ralph Hoagland, *Bildung von Hämatorporphyrin im Rindermuskel während der Autolyse*. Bei Autolyseverss. in Art der früher beschriebenen (vgl. HOAGLAND und MC BRYDE, Journ. of Agric. Research, Dep. of Agriculture 6. 535; C. 1916. II. 929), und zwar in der aseptischen Reihe, zeigte sich an der Oberfläche der in verschlossenen Schalen bebrüteten Fleischstücke zeitig Braunfärbung, auf dem Schnitt unterhalb dieser gelbe und in der angepreßten, durch das Fleisch abgeschlossenen Fl. purpurrote Färbung. Die beiden letzten Färbungen wurden als von Hämatorporphyrin herrührend durch spektroskopische Unters. erwiesen. Im gestreiften Muskel des Rindes finden sich demnach Enzyme, die unter anaeroben Verhältnissen Oxyhämoglobin schnell und vollständig in Hämatorporphyrin umwandeln. Dieses ist höchstwahrscheinlich regelmäßiges Zwischenprod. bei der Umwandlung von Hämoglobin in Gallenfarbstoffe. (Journ. of Agric. Research, Dep. of Agriculture 7. 41—45. 2/10. 1916. Washington. Biochem. Abt. des Bureau of Animal Industry.) SPIEGEL.

J. v. Braun, K. Heider und L. Neumann, *Die Aufspaltung des hydrierten Indol- und Chinolinringes durch Reduktion. III. Substituierte Hydroindolbasen*. (Vergl. v. BRAUN, NEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1283; C. 1916. II. 181.) Im Anschluß an die früheren Unterss. haben die Vff. das *Dihydromethylketol* (I.),

das Dihydroskatol (II.), das α,β,β -Trimethyldihydroindol (III.) und das Hexahydrocarbazol (IV.) in Form ihrer quartären Chlormethylate auf das Verhalten bei der Reduktion durch Natriumamalgam untersucht. Es geben das Dihydromethylketol 40% tertiäre cyclische Base, 40% offene aromatische Base u. 20% fettaromatische Base, das Dihydroskatol 70% tertiäre cyclische Base, Spuren offener aromatischer Base und 24% fettaromatische Base, das Trimethyldihydroindol 90% tertiäre cyclische Base, 10% offene aromatische Base und Spuren fettaromatischer Base und schließlich das Hexahydrocarbazol 88% tertiäre aromatische Base, 3,6% offene aromatische Base und 8,4% fettaromatische Base. Hiernach wird zwar der quantitative Verlauf der Rk. von der Substitution des Pyrrolkerns in hohem Maße beeinflusst; insbesondere sind die Schwankungen in der Ausbeute an o-substituierten Dimethylanilinen außerordentlich groß. Andererseits scheint aber eine einfache Gesetzmäßigkeit für den Verlauf der Wasserstoffaddition nicht vorzuliegen. Die Verschiedenheiten, die die Indolbasen in ihrem Verhalten gegen Natriumamalgam bezüglich ihrer Ringfestigkeit zeigen, macht sich bei der HOFMANN'schen Rk. kaum oder gar nicht bemerkbar. Das Dihydromethylketol und das Hexahydrocarbazol liefern, wenn man die ihren Jodmethylaten entsprechenden quartären Hydroxyde destilliert, die tertiären methylierten Indolbasen, und zwar das Dihydromethylketol völlig rein, die Carbazolbase mit einer ganz geringen Beimengung einer Verb., in der wahrscheinlich das o-Dimethylaminophenyl-1-cyclohexen-(1) (IX.) vorliegt.



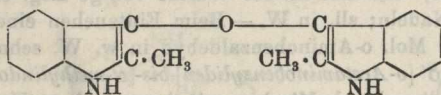
Die Behandlung der den oben erwähnten Basen entsprechenden Chlormethylate mit Natriumamalgam erfolgt in der früher beschriebenen Weise; auch die Trennung der Reduktionsprodd. wird durch aufeinanderfolgende Anwendung

von Formaldehyd in saurer Lsg. und von Methyljodid ebenso wie früher beim Dihydroindol ausgeführt. Bei dem Dihydromethylketol und dem Hexahydrocarbazol lassen sich die den tertiären Aminen entsprechenden Diphenylmethanderivate, bei dem Trimethyldihydroindol das Jodmethylat des entsprechenden Diphenylmethankörpers in reinem Zustande isolieren. Die o-substituierten Aniline werden als solche erhalten, die fettaromatischen Basen können nach dem Gange der Unters. nur in Form ihrer Jodmethylate gewonnen werden. Die aus letzteren durch Ammoniumhydroxydzerfall entstehenden ungesättigten KW-stoffe, in welchen substituierte Styrole vorliegen, lassen sich leicht isolieren. — Jodmethylat des *N*-Methyldihydro-

methylketols. Beim Erwärmen von Dihydromethylketol mit 1 Mol. NaOH und etwas mehr als 2 Mol. CH_3J auf dem Wasserbade. Durch Überführung des Jodids in die Ammoniumbase und durch Dest. der letzteren erhält man *N-Methyldihydromethylketol*, dessen *Pikrat* bei 158° schm. — Durch Umsetzen des Jodids mit AgCl , Eindampfen und Behandeln mit Natriumamalgam erhält man ein Öl, das mit Formaldehyd in saurer Lsg. das *basische Diphenylmethanderivat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (V.) liefert. Krystalle aus A., F. 120° , wl. in A.; gibt mit Oxydationsmitteln die Färbungen des MICHLERSchen Hydrols. — Macht man das bei der Reduktion erhaltene Öl nach der Formaldehydbehandlung alkalisch und destilliert mit Wasserdampf, so geht ein Gemisch von α -Propyldimethylanilin und β -Dimethylamino-*n*-propylbenzol über, das in der oben angegebenen Weise mittels Methyljodid in seine Bestandteile zerlegt wird. — *o-Propyldimethylanilin*, $\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Anilinähnlich riechende Fl., Kp.₁₇ 104—105°. — *Pikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$. F. 150° ; zwl. in A. — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Rotes Pulver aus W.; schwärzt sich bei 140° ; schm. bei 146° ; wl. in h. W. — Das *Jodmethylat* entsteht bei 120-stünd. Einw. gleicher Gewichtsmengen CH_3J und Base bei Zimmertemp. nur zu 3%. Es schm. bei 148° . — *Jodmethylat des β -Dimethylamino-*n*-propylbenzols*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Krystalle aus A. + Ä.; F. 228° . — *Isoallylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. Neben Trimethylamin beim Behandeln des eben beschriebenen Jodmethylats mit Ag_2O und bei nachfolgender Dest. — *Jodmethylat des N-Methyldihydroskatols*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NJ}$. Aus Dihydroskatol, CH_3J und NaOH auf dem Wasserbade. Schm. bei 203 — 204° ; wl. in W. — Nach dem Behandeln mit AgCl , Natriumamalgam und Formaldehyd erhält man aus dem Jodid das *Diphenylmethanderivat der Hydroskatolreihe* als amorphe M. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil des Reaktionsprod. besteht fast ausschließlich aus β -Dimethylaminoisopropylbenzol und liefert nach der Behandlung mit CH_3J nur sehr geringe Mengen eines anilinartig riechenden Körpers, in welchem das *o-Isopropyldimethylanilin*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, anzunehmen ist. Das *Pikrat* des letzteren, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$, schm. bei 139° . — *Jodmethylat des β -Dimethylaminoisopropylbenzols*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Krystalle aus A. + Ä.; F. 158° . — *α -Methylstyrol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}$. Aus dem Jodmethylat durch Behandeln mit Ag_2O und nachfolgende Dest. neben Trimethylamin. Kp.₇₅₃ 163 — 164° . — *Jodmethylat des N,α,β,β -Tetramethyl Dihydroindols*. Beim Erhitzen von N,α,β,β -Tetramethyldihydroindol mit CH_3J im Rohr auf 100° . — Das Jodid liefert nach der Umsetzung mit AgCl und nach dem Behandeln mit Natriumamalgam ein Basengemenge, das zum größten Teil mit Formaldehyd in Rk. tritt. Das mit Formaldehyd erhaltene halbteste Reaktionsprod. geht beim Übergießen mit CH_3J in das *Diphenylmethanderivat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{J}_2$, über, das nach dem Umkrystallisieren aus A. + Ä. oberhalb 300° unter Zers. schm. — Der nicht mit Formaldehyd reagierende Anteil des Reaktionsprod. enthält *o-Isoamyl dimethylanilin* neben Spuren der Base $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CH}_3$. — *o-Isoamyl dimethylanilin*, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Kp.₃₃ 122 — 123° . — *HCl-Salz*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NCl}$. Färbt sich bei 164° rosa; schm. bei 164° zu einer rosa Fl. — *Pikrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$. Gelbe Nadeln aus Ä.; erweicht bei 180° ; schm. bei 182° . — *Jodmethylat des N-Methylhexahydrocarbazols*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NJ}$. Aus Hexahydrocarbazol, CH_3J und NaOH. Krystalle aus A., F. 167° . — *N-Methylhexahydrocarbazol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$. Man setzt das quartäre Jodid mit Ag_2O um und destilliert die erhaltene *Base*. Öl, Kp.₂₄ 162° . Die Salze zeigen keinen scharfen F. (*Pikrat*: F. 133 — 136° , *PtCl₄-Salz*: F. unscharf gegen 115°); die Base enthält geringe Mengen einer anderen Verb., vermutlich des *o*-Dimethylaminophenyl-1-cyclohexens-(1). — *Verb.* $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (VI.). Aus *N*-Methylhexahydrocarbazol u. Formaldehyd in salzsaurer Lsg. Krystalle aus A. + W., F. 116 — 117° ; zl. in A. — *HCl-Salz*, $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Weißer Nd., F. 110° . — *Jodmethylat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{J}_2$. F. 180° . — Das zugehörige Hydrol zeigt dieselben Farbnerscheinungen wie das MICHLER-

sehe Hydrol, stellt aber eine schwer zu reinigende amorphe M. dar. — Das Prod. der Natriumamalgameinwirkung auf das quartäre Methylchlorid des Hexahydrocarbazols ist ein Öl, das sich mit Formaldehyd zu fast $\frac{9}{10}$ in das oben erwähnte Diphenylmethanderivat überführen läßt. Der nicht mit Formaldehyd reagierende und mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Anteil des Reaktionsprod. gibt bei der Behandlung mit CH_3J das *Jodmethylat des o-Phenylldimethylaminocyclohexans*. Aus dem Filtrate dieses Jodmethylats wird das *o-Dimethylaminophenylcyclohexan*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$, in sehr geringer Menge in Form von Salzen isoliert. — *HCl-Salz*. Öl. — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. F. 169—170°. — *Pikrat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$. F. 160°. — *Jodmethylat des o-Phenylldimethylaminocyclohexans* (VII). F. 119°; ll. in A. — Die aus dem Jodid mittels Ag_2O gewonnene Base gibt bei der Dest. *Tetrahydrodiphenyl (Phenyl-1-cyclohexen-1)* (VIII.) neben sehr geringen Mengen *o-Phenylldimethylaminocyclohexan*, das mit CH_3J das ursprüngliche Jodmethylat zurückbildet und ein bei 164—165° schm. *Pikrat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$, liefert. — *Tetrahydrodiphenyl* (VIII.; vergl. BAUER, Ann. Chim. [9] I. 384; C. 1914. II. 233; v. AUWERS, TREPPMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1217; C. 1915. II. 464). Kp._{26} 132°; D_4^{20} 0,9931; $n_D^{20} = 1,57179$. — Das α, α -Dimethyldihydroindol konnte nach den Angaben von PAAL u. LANDENHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2967; C. 92. II. 899) nicht gewonnen werden; bei der Reduktion des Isopropylen-o-aminobenzylalkohols wurde niemals eine Base, die nach den genannten Autoren unter Wasserabspaltung in α, α -Dimethyldihydroindol übergehen soll, sondern stets o-Toluidin erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2613—24. 25/11. [2/10.] 1916. Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. u. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Oskar Baudisch und Arthur Baron Hoschek, *Über die Autoxydation von Indolen im Tageslicht*. α -Methylindol wurde in destilliertem Wasser in möglichst hellen Rundkolben suspendiert, deren capillar ausgezogene Flaschenhalse nach Herstellung einer Sauerstoffatmosphäre zugeschmolzen wurden. Die Aufstellung der Kolben an verschiedenen Orten ergab, daß die Winterhöhen-sonne am Schutzalpsanatorium (2000 m ü. M.) bedeutend intensiver lichtechemisch wirkt, als die überaus heiße Sommersonne von Bologna. Das schneeweiße Methylindol färbt sich an einem sonnenreichen Tage schon in wenig Stunden rostbraun, während das W. grünlich fluoresciert; nach 3—4-monatlicher Bestrahlung sind die Kolbeninhalte schwarzbraun gefärbt. Die Verss. ergaben, daß zunächst vermutlich ein roter, amorpher Körper gebildet wird, dessen chemische und physikalische Eigenschaften darauf hinweisen, daß eine Photopolymerisation des α -Methylindols stattgefunden hat. Durch partielle Photolyse und Oxydation dieser



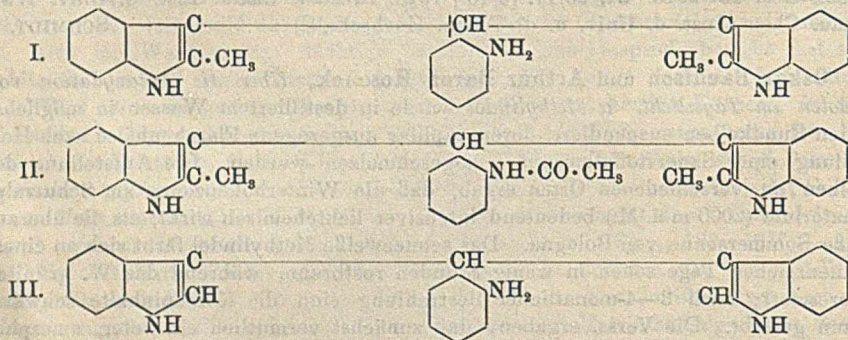
nächst ein gelber Körper, der *Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indolyl]-äther* (s. nebenstehende Formel), der durch weitere Lichtoxydation in 2 Mol. *Acetylanthranilsäure* gespalten wird. Daneben wird in ansehnlicher Menge Anthranilsäure gebildet. Orientierende Verss. ergaben, daß sich *Indol* dem α -Methylindol analog verhält. Die Lichtoxydation der Indole ist von physiologischem Interesse, da in vielen Pflanzen, z. B. *Robinia pseudo-acacia* L., Anthranilsäuremethylester neben Indol gefunden wird.

Die durch 3—4-monatliche Bestrahlung des α -Methylindols in wss. Suspension erhaltenen braunroten Krusten wurden abgesaugt und bis zum neutralen Abfließen mit destilliertem W. gewaschen. Der rote Rückstand wurde mit Eg. digeriert. Der ungelöst bleibende Teil gibt nach Krystallisation aus h. A. leuchtend kanariengelbe Krystalle vom F. 210°; sie bestehen aus *Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indolyl]-äther*; wird in seinen Lsgg. durch verd. Mineralsäuren intensiv rot gefärbt; liefert keine Pikrate;

gibt bei Oxydation in alkal. Suspension mit Kaliumpermanganat *N-Methylanthranilsäure*; gibt bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure *Dihydromethylketol*. — Aus dem dunkelrotbraunen Eg.-Auszug der braunroten Krusten wurde durch Eindampfen zur Trockne, Umfällen des Eindampfrückstands mit Ammoniak und Salzsäure und Krystallisieren aus sd. Nitrobenzol eine rote Verb. vom Zersetzungspunkt 230° erhalten, das ein *Polymerisationsprodukt des α -Methylindols* darstellt. Durch Oxydation desselben in alkal. Lsg. mit Permanganat wurde Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indolyl]-äther erhalten. — Aus der beim Bestrahlen des α -Methylindols erhaltenen braunroten wss. Lsg. wurde *N-Acetylanthranilsäure* und *Anthranilsäure* gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2579—83. 25/11. [17/10.] 1916. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Arthur Baron Hoschek, Kondensation von Indolen mit aromatischen Aldehyden. Im Anschluß an die vorstehende Arbeit wurden die nachstehenden *Kondensationen von Indolen mit aromatischen Aldehyden* vorgenommen. Durch 4-stünd. Erhitzen von 2 Mol. α -Methylindol mit 1 Mol. *o*-Aminobenzaldehyd im Einschlußrohr wurde β, β' - $[\alpha$ -Aminobenzyliden]-bis- $[\alpha$ -methylindol] (I.) erhalten, während beim Erhitzen mit 1 Mol. *Acetyl-o*-aminobenzaldehyd das β, β' - $[\alpha$ -Acetylaminobenzyliden]-bis- $[\alpha$ -methylindol] (II.) erhalten wurde. Die Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd sowohl mit 1, als mit 2 Mol. *Indol* führte zum β, β' - $[\alpha$ -Aminobenzyliden]-diindol (III.). — Kondensationsverss. von Skatol mit *o*-Aminobenzaldehyd führten zu keinem günstigen Resultat.

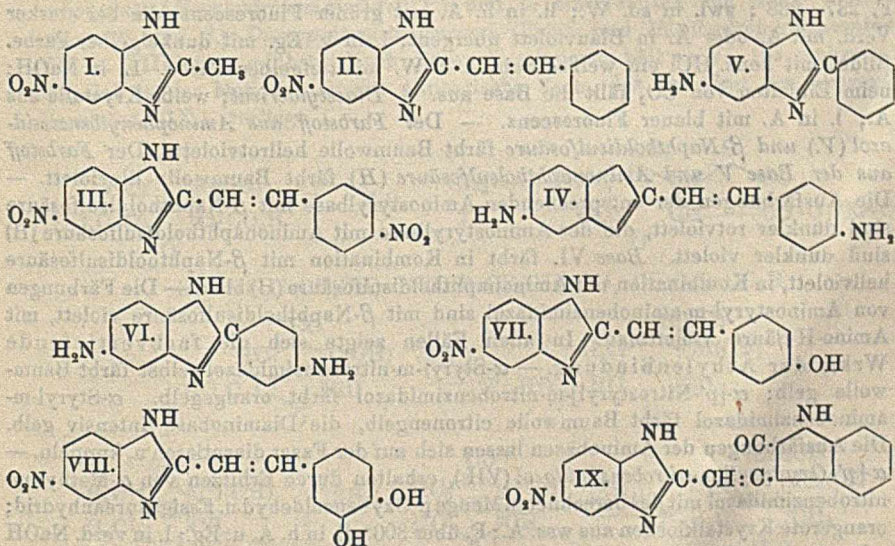


Experimenteller Teil. β, β' - $[\alpha$ -Aminobenzyliden]-bis- $[\alpha$ -methylindol] (I.); schneeweiße Krystalle vom F. 250° aus Bzl. Chlorhydrat. Erhalten durch Versetzen der Verb. mit so viel konz. HCl, daß erst in der Wärme völlige Lsg. erfolgt; grauweiße, perlmutterglänzende Nadeln; sll. in W. — Beim Eintauchen eines Gemisches von 2 Mol. Methylindol u. 1 Mol. *o*-Aminobenzaldehyd in w. W. schm. die ganze M. zu einer grünen Fl. — β, β' - $[\alpha$ -Acetylaminobenzyliden]-bis- $[\alpha$ -methylindol] (II.); weiße Krystalle vom F. 210°, erhalten durch Mischen mit Ammoniak u. Umkrystallisieren aus Bzl.; wird durch Spuren von SS. in einen tiefroten Farbstoff verwandelt. — β, β' - $[\alpha$ -Aminobenzyliden]-diindol (III.), durch Einw. von 2, bzw. 1 Mol. Indol auf 1 Mol. *o*-Aminobenzaldehyd als sirupdicke Fl. von braungrüner Farbe erhalten; wurde durch Reinigung über das Chlorhydrat und Krystallisieren aus W. in hellgelben Blättchen vom F. 97° erhalten; am Licht nur kurze Zeit beständig. Chlorhydrat. Ziegelrote Krystalle vom F. 244° aus konz. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2584—88. 25/11. [17/10.] 1916. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

O. Kym und S. Jurkowski, Zur Kenntnis einiger α -Styrylbenzimidazole und deren Azofarbstoffderivate. Bei der Unters. des Einflusses der Stellung der NH_2 -

Gruppen in den Azofarbstoffen der α -Phenylaminobenzoxazole, -benzthiazole und -benzimidazole auf die Farbenintensität (vgl. KYM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2847; C. 1901. II. 1118) fand Vf., daß β -NH₂ im α -Phenylkern den Azofarbstoffen stärkere Färbung verleiht, als p-NH₂ im Benzimidazolkern. Durch Einführung einer dritten p-Aminogruppe in die Iminogruppe der α -Phenylbenzimidazole wird die Farbkraft bedeutend abgeschwächt. Auch durch Verdopplung des Oxazol- oder Imidazolringes wird die Farbenintensität der entsprechenden Azofarbstoffderivate abgeschwächt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2919; C. 1911. II. 1809). Durch Einführung der α -Styrylgruppe in die Benzimidazole statt der α -Phenylgruppe ist es gelungen, in den Azofarbstoffderivaten bedeutend vertiefte Farbtöne zu erzielen. Diese Farbstoffe zeigen gleichzeitig verstärkte Intensität zur Baumwollfaser. Der farbyertiefende Einfluß zeigte sich schon bei den entsprechenden Aminobasen. Die äth. und alkoh. Lsgg. dieser Aminostyrylbenzimidazolbasen zeigen intensiv grüne Fluorescenz. Die Affinität der α -Azofarbstoffderivate der α -Styrylbenzimidazole ist schon bei den Aminobasen und den entsprechenden Nitrokörpern vorhanden. Die Mononitro- und Monoaminoderivate färben Baumwolle in 1%ig. Lsg. blaßgelb. Die Diamino- und Dinitroderivate färben dagegen intensiv gelb bis orangegeb. Die Ausfärbungen der Mono- und Diaminostyrylbasen lassen sich auf der Faser diazotieren und mit Naphtholen usw. kuppeln. Die Färbungen sind aber schwächer, wie wenn direkt mit den Azofarbstoffen gefärbt wird. In den Kondensationsprodd. aus α -Methyl-m-nitrobenzimidazol (I.) mit substituierten Aldehyden war die ursprünglich gelbe Farbe des Grundkörpers, des α -Styryl-m-nitrobenzimidazols (II.) vertieft, und zwar durch die Nitrogruppe zu intensiv Gelb, durch die OH-Gruppe zu Orangerot, durch 2 o-ständige OH-Gruppen zu Braungelb, durch die OH-OCH₃-Gruppe (1:2) zu Orange. Alle Kondensationsprodd. sind in Alkali unter Salzbildung l. mit tiefgelber bis braunroter Farbe. Die Kondensation mit Isatin ergab ein rotes n. Kondensationsprod. Mit Phenanthrenchinon verlief die Rk. in anderer Richtung und lieferte ein grün gefärbtes Prod.

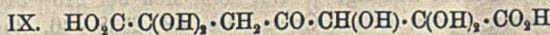
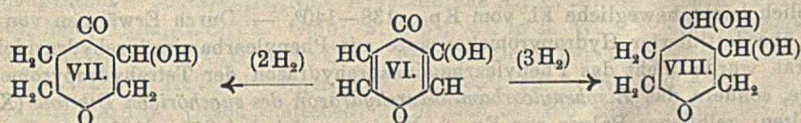
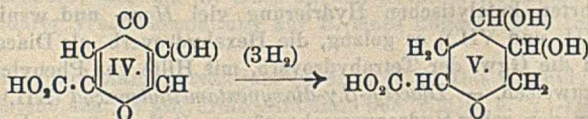
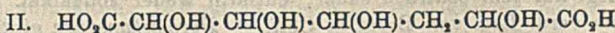
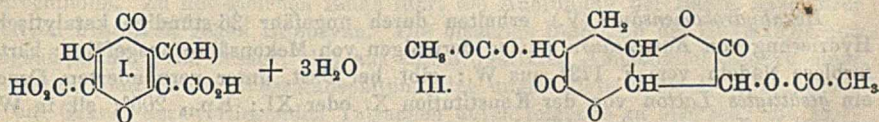


Experimentelles. *p*-Nitro-*N,N'*-dicinnamoyl-*o*-phenylendiamin, $O_2N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_2$, erhalten durch Erhitzen von *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin in Pyridin mit Cinnamoylchlorid in Bzl. auf 120°; weiße Nadelchen aus Eg.; F. 250

bis 251°; swl. in h. A., ll. in h. Eg.; geht bei längerer Einw. von NaOH mit gelber Farbe in Lsg. — α -Styryl-m-nitrobenzimidazol (II.), $C_{15}H_{11}O_2N_3$, erhalten durch Verseifen der vorst. beschriebenen Verb. mit alkoh. NaOH; gelbe Krystalle aus verd. Pyridin; F. 90—95°; unl. in k. W.; schm. in h. W.; ll. in A. Die Anhydrobase läßt sich aus dem Cinnamoylderivat außer durch Alkali auch durch Erhitzen mit 80%ig. H_2SO_4 , vermischt mit demselben Vol. Eg. erhalten. — *Na-Salz*; ziegelrote Nadeln, bei Luftabschluß haltbar. — α -Styryl-m-aminobenzimidazol, $C_{15}H_{13}N_3$, B. aus der Verb. II. mit Sn u. HCl; hellgelbe Nadeln aus sehr verd. A. (1:8); verliert bei 90° Krystallwasser, F. 195—200° (unscharf); swl. in h. W.; sl. in A. mit grüner Fluorescenz; ll. in verd. HCl und verd. NaOH. Das Dicinnamoylderivat läßt sich auch direkt mit Sn und HCl zum α -Styryl-m-aminobenzimidazol reduzieren. — α -Styryl-m-acetylamino-benzimidazol; weiße Kryställchen aus verd. A.; F. 283°; ll. in h. Eg u. A. mit blavioletter Fluorescenz; unl. in verd. HCl; l. in verd. NaOH. — α -Methyl-m-nitrobenzimidazol (I.) (B. durch leichtes Erwärmen von p-Nitro-o-phenylen-diamin mit Acetanhydrid u. Erhitzen der gebildeten Diacetylverb. [vgl. BISTRZYCKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1991; C. 1892. II. 321] mit 20%ig. H_2SO_4 ; gelblichweiße Nadeln aus h. W.; F. 218—220°) liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd bei 200 bis 210° α -Styryl-m-nitrobenzimidazol. — α -[p'-Nitrostyryl]-m-nitrobenzimidazol (III.); Erhitzen von p-Nitrozimtsäurechlorid mit p-Nitro-o-phenylen-diamin liefert die Verb. mit schlechter Ausbeute. Gute Resultate ergab die Kondensation von α -Methyl-m-nitrobenzimidazol mit p-Nitrobenzaldehyd bei 210°; gelbe Nadelchen aus sd. Pyridin; F. über 300°; fast unl. in h. A.; wl. in h. Eg.; zll. in h. Py. Ll. in alkoh. NaOH, überschüssige NaOH fällt das *Na-Salz* (zinnberrote Nadeln); wird durch W. zur Anhydrobase zers. Letztere ist auch in w. oder konz. H_2SO_4 oder alkoh. HCl l.; beim Verd. scheidet sich das *Sulfat* (swl., krystallinisch), bezw. das *salzsaure Salz* (blaßgelber Nd.) aus. Letzteres ist in A. ll. — α -[p'-Aminostyryl]-m-aminobenzimidazol (IV.), erhalten durch Erhitzen der Dinitroverb. III. mit Sn, A. und konz. HCl; gelbe Krystalle (aus der mit etwas HCl versetzten Lsg. in h. W. mit etwas NH_3); F. 237—238°; swl. in sd. W.; ll. in h. A. mit grüner Fluorescenz, die bei starker Verd. mit A. oder Ä. in Blaviolett übergeht; l. in k. Eg. mit dunkelgelber Farbe. Bildet mit konz. HCl ein weißes Salz, l. in W. mit tiefgelber Farbe. L. in NaOH; beim Einleiten von CO_2 fällt die Base aus. — *Diacetylderivat*; weiße Krystalle aus A.; l. in A. mit blauer Fluorescenz. — Der *Farbstoff* aus *Aminophenylbenzimidazol* (V.) und β -Naphtholdisulfosäure färbt Baumwolle hellrotviolett. Der *Farbstoff* aus der *Base V* und *Aminonaphtholsulfosäure* (H) färbt Baumwolle lilaviolett. — Die Ausfärbungen der entsprechenden Aminostyrylbase mit β -Naphtholdisulfosäure sind dunkler rotviolett, die der Aminostyrylbase mit *Aminonaphtholdisulfosäure* (H) sind dunkler violett. *Base VI.* färbt in Kombination mit β -Naphtholdisulfosäure hellviolett, in Kombination mit *Aminonaphtholdisulfosäure* (H) blau. — Die Färbungen von Aminostyryl-m-aminobenzimidazol sind mit β -Naphtholdisulfosäure violett, mit *Amino-H-Säure* violettblau. In allen Fällen zeigte sich die farbvertiefende Wrkg. der Äthylenbindung. — α -Styryl-m-nitrobenzimidazol selbst färbt Baumwolle gelb; α -[p'-Nitrostyryl]-m-nitrobenzimidazol färbt orangegelb. α -Styryl-m-aminobenzimidazol färbt Baumwolle citronengelb, die *Diaminobase* intensiv gelb. Die Ausfärbungen der Aminobasen lassen sich auf der Faser diazotieren u. kuppeln. — α -[p'-Oxystyryl]-m-nitrobenzimidazol (VII.), erhalten durch Erhitzen von α -Methyl-m-nitrobenzimidazol mit der berechneten Menge p-Oxybenzaldehyd u. Essigsäureanhydrid; orangefarbene Krystallflocken aus wss. A.; F. über 300°; ll. in h. A. u. Eg.; l. in verd. NaOH mit rotgelber Farbe. — α -[m',p'-Dioxystyryl]-m-nitrobenzimidazol (VIII.), B. analog mit Protocatechualdehyd; braungelbe Krystallflocken aus A.; F. 271°; schwer l. in h. W.; ll. in h. A. oder Eg.; l. in NaOH mit rotgelber Farbe. — α -[m'-Oxy-p'-methoxystyryl]-m-nitrobenzaldehyd, $C_{16}H_{13}O_4N_3$, B. analog mit Vanillin; orange Krystalle

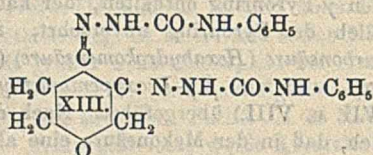
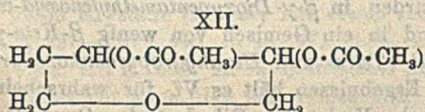
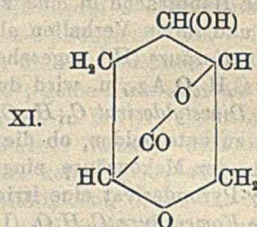
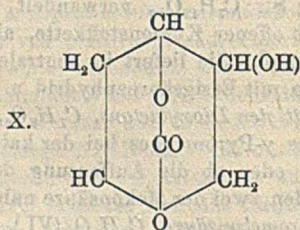
aus verd. A.; F. 278—279°; zwl. in h. A.; ll. in h. Pyridin; l. in verd. NaOH mit rötgelber Farbe. HCl fällt aus der Lsg. das *salzsaure Salz*, gelbe Nadelchen. — *Kondensationsprod. mit Isatin* (IX.), rote Kryställchen aus Nitrobenzol; F. über 300°; swl. in organischen Mitteln; zll. in h. Pyridin; unl. in k., kaum l. in h. NaOH; ll. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. — Die Kondensation von α -Methyl-m-nitrobenzimidazol mit *Phenanthrenchinon* in Essigsäureanhydrid lieferte eine dunkelgrüne krystallinische *Verb.* vom F. 256—258°; ll. in A., Aceton, Eg. mit grüner Farbe; HCl fällt aus den Lsgg. grauviolette Flocken, wahrscheinlich ein salzsaures Salz, das beim Waschen wieder grün wird. Beim Erhitzen der Komponenten ohne Acetanhydrid bildet sich der grüne Körper nicht. — Mit *Phthalsäureanhydrid* liefert α -Methyl-m-nitrobenzimidazol ein swl. gelbliches Prod.; l. nur in konz. H_2SO_4 mit rötgelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2681—97. 25/11. [9/10.] 1916. Lab. der Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

W. Borsche, Über die Konstitution der Mekonsäure. Die bei der technischen Darst. der Opiumalkaloide als Nebenprod. gewonnene *Mekonsäure*, die als β -Oxy- γ -pyron- α, α' -dicarbonsäure (I.) aufgefaßt wird, wird bei der katalytischen Hydrierung in der Hauptsache in eine zweibasische S., $C_7H_{12}O_8$, verwandelt, die nach ihrer Zus. und ihrem Verhalten als Verb. mit offener Kohlenstoffkette, als 1,2,3,5-Tetraoxypimelinsäure (II.) angesehen werden muß. Sie liefert in neutraler Lsg. ein Silbersalz, $C_7H_{10}O_8Ag_2$, u. wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure zum *Diacetylderivat* $C_{11}H_{12}O_8$, eines gesättigten Dioxylactons, $C_7H_8O_6$, anhydriert. Um zu entscheiden, ob die Öffnung des γ -Pyronringes bei der katalytischen Hydrierung der Mekonsäure eingetreten ist, oder ob die Auffassung der Mekonsäure als γ -Pyronderivat eine irrig ist, wurden zwei der Mekonsäure nahestehende Verbb., die *Komensäure*, $C_6H_4O_6$ (IV.), und *Pyromekonsäure*, $C_6H_4O_6$ (VI.), die sicher den γ -Pyronring enthalten, der katalytischen Hydrierung unterworfen. In beiden blieb der Pyronring unversehrt. Sie wurden in β - γ -Dioxy-pentamethylenoxyd- α' -carbonsäure (*Hexahydrokomensäure*) (V.) und in ein Gemisch von wenig β -Keto- γ -oxy- und viel β, γ -Dioxy-pentamethylenoxyd (*Tetra- und Hexahydro-pyromekonsäure*) (VII. u. VIII.) übergeführt. Nach diesen Ergebnissen hält es Vf. für wahrscheinlich, daß in der Mekonsäure eine aliphatische Verb., das *Dihydrat der Oxyaceton-dioxalsäure* (IX.), vorliegt.



Experimentelles. 1,2,3,5-Tetraoxypimelinsäure (II.), erhalten durch 15 bis

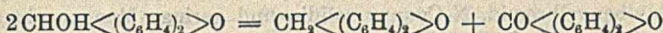
20-stünd. Schütteln der mit 8 ccm Gummi arabicum- und 2 ccm PdCl₂-Lsg. versetzten Suspension von 10 g Mekonsäure in 200 ccm 25%ig. A.; weiße, rundliche Körnchen; schm. bei 210—215° unter lebhafter Zers.; reduziert weder FEHLINGSche Lsg., noch ammoniakalische Silberlsg., wird bei 7-stünd. Erhitzen mit rauchender HCl im Einschlußrohr auf 145° unter B. von *Lävulinsäure* völlig zers.; wird durch 2-stünd. Kochen mit 2-n. H₂SO₄ nicht merklich verändert. Silbersalz. Weiße, feine Flocken; swl. in sd. W.; färbt sich am Licht langsam bräunlich. — *Diacetyl-tetraoxypimelinsäuredilacton*, C₁₁H₁₂O₈ (III). B. durch 20 Min. langes Kochen von 1,2,3,5-Tetraoxypimelinsäure mit Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure; tafelförmige, kleine Prismen vom F. 169—170° aus Aceton-Ä.-Gemisch; sl. in k. A., w. W. u. w. Aceton; wl. in Ä.; rötet in wss. Lsg. blaues Lackmuspapier; entfärbt sodaalkal. Permanganatlsg. erst bei längerem Aufbewahren. — Der Eindampfrückstand der Mutterlauge der rohen Tetraoxypimelinsäure gab beim Verrühren mit W. eine Lsg., aus der nach dem Filtrieren mit Semicarbazid Krystalle vom F. 220° (unter lebhaftem Aufschäumen) erhalten wurden; ihre Zus. deutet auf das Disemicarbazon einer aliphatischen Oxydiketonsäure, C₆H₈O₅ [vermutlich 1-Oxy-3,4-diketocaprönsäure, HO₂C·CH(OH)·CH₂·CO·CO·CH₃].



Hexahydrokomensäure (V.), erhalten durch ungefähr 36-stündige katalytische Hydrierung von *Komensäure*, analog derjenigen von Mekonsäure ausgeführt; harte, farblose Nadeln vom F. 172° aus W.; gibt bei Dest. unter vermindertem Druck ein gesättigtes Lacton von der Konstitution X. oder XI.; Kp.₁₅ 205°; sl. in W.; reagiert in Lsg. nur sehr schwach sauer; entfärbt weder sodaalkal. Permanganatlsg., noch eine verd. Lsg. von Brom in Chlf. — *Pyromekonsäure* gibt bei der analog durchgeführten katalytischen Hydrierung viel *Hexa-* und wenig *Tetrahydro-mekonsäure* (VIII. und VII.); es gelang, die Hexahydroverb. als Diacetylderivat abzuscheiden und die Ggw. der Tetrahydroverb. mit Hilfe von Phenylcarbaminsäurehydrazid nachzuweisen. — *Diacetyl-β,γ-dioxypentamethylenoxyd* (XII.); erhalten bei 3-stünd. Kochen von roher Hydropyromekonsäure mit Essigsäureanhydrid; farblose, ziemlich leicht bewegliche Fl. vom Kp.₁₂ 138—140°. — Durch Erwärmen von einmal überdestillierter Hydropyromekonsäure mit Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat wurde nicht das Phenylcarbaminsäurehydrazon der Tetrahydropyromekonsäure, sondern das *Bisphenylcarbaminsäurehydrazon des zugehörigen Diketons* (XIII.) erhalten; gelbliches Pulver aus Eg. + W.; zers. sich bei 215—216° unter Dunkel-färbung und Gasentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2538—46. 25/11. [9/10.] 1916. Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

B. Fosse, *Ursprung und Verteilung des Harnstoffs in der Natur. Anwendung neuer, auf der Verwendung von Xanthydrol beruhender Methoden zur Analyse des Harnstoffs.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1901. I. 894. 945; II. 429; 1902. I. 936; 1903. II. 383; 1905. II. 138. 1494; 1906. II. 527. 612; 1907. I. 116. 279; 1908. I. 139; 1909. II. 284. 371. 1133; 1913. I. 113; 1914. I. 189. 1974; II. 51. 143. 269. 895; 1915. I. 1090.) Nachzutragen ist folgendes: *Xanthylsulfid*, F. 149—153° (Capillare) unter Zers. und B. einer roten Fl. — $\text{HgCl}_2 + \text{C}_{13}\text{H}_9\text{OCl}$, safrangelbe Krystalle. — Die *Dinaphthopyrylsalze* und das *Dinaphthopyranol* machen in essigsaurer Lsg. aus den Alkalijodiden und der HJ Jod frei, während das Xanthydrol in essigsaurer Lsg. die Metalljodide nicht angreift, die HJ aber in der Kälte unter B. eines Jodderivates und eines Reduktionsprod. zers. — Das Xanthydrol geht in essigsaurer Lsg. selbst in der Kälte allmählich im Sinne der Gleichung:

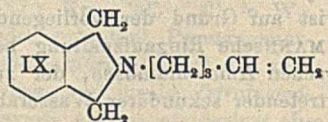
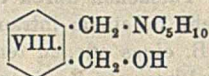
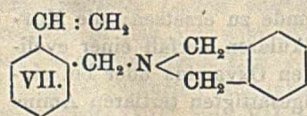
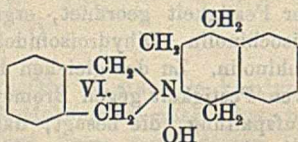
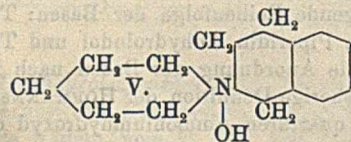
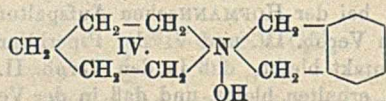
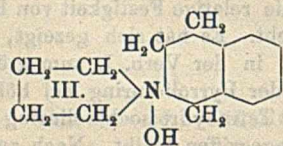
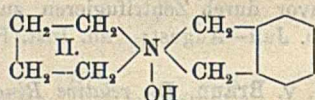
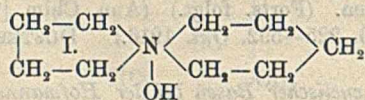


in Xanthon und Xanthon über. — Zur Darst. von reinem Xanthydrol schüttelt man reines Xanthon in alkoh. Suspension mit Na-Amalgam, bis die Reaktionsfl. ungefärbt ist, filtriert und fällt das Filtrat mit W.; weiße, geruchlose, voluminöse Krystallmasse, l. in etwa 7 Tln. Methylalkohol und 10 Tln. absol. A. — Die zur Best. des Harnstoffs im Blut ausgearbeitete Methode kann auch für die Best. des Harnstoffs in der cephalorhachitischen Fl., Milch und Organbrei dienen; die Milch ist zuvor durch Zentrifugieren zu entrahmen. (Forts. folgt.) (Ann. Chim. [9] 6. 13—95. Juli—August; Ann. Inst. Pasteur 30. 225—592. Okt. 1916.) DÜSTERB.

J. v. Braun, *Die relative Ringfestigkeit cyclischer Basen bei der Hofmannschen Aufspaltung.* Der Vf. hat an den Verbb. I. bis VI. die relative Festigkeit von Ringbasen bei der HOFMANNschen Aufspaltung untersucht. Es hat sich gezeigt, daß in den Verbb. IV. und V. der Piperidinring völlig, in der Verb. I. zum größten Teil intakt bleibt, daß in den Verbb. II. und III. der Pyrrolidinring bei höherer Temp. erhalten bleibt, und daß in der Verb. VI. der Tetrahydroisochinolinring aufgespalten wird, der Dihydroisindolring aber unangegriffen bleibt. Nach zunehmender Festigkeit geordnet, ergibt sich folgende Reihenfolge der Basen: Tetrahydroisochinolin, Dihydroisindol, Pyrrolidin, Piperidin, Dihydroindol und Tetrahydrochinolin. Zu der gleichen Reihe führt die Anordnung der Basen nach ihrer relativen Festigkeit gegen Bromcyan. Die bisherige Definition der HOFMANNschen Ringaufspaltung, die besagt, daß aus einem quartären Ammoniumhydroxyd eines cyclischenamins unter Wasserabspaltung eine ungesättigte offene Base resultiert, ist auf Grund der vorliegenden Tatsachen durch folgende zu ersetzen: die HOFMANNsche Ringaufspaltung besteht in einem intramolekularen Zerfall einer cyclischen Ammoniumbase, der zur B. eines offenen tertiären Oxyamins oder bei eintretender sekundärer Wasserabspaltung zur B. eines ungesättigten tertiärenamins führen kann.

Tetrahydroisochinolinumpiperidiniumhydroxyd (V.). Das Bromid, bezw. Jodid dieser Base entsteht aus Tetrahydroisochinolin, wss. NaOH u. α,ϵ -Dibrom-, bezw. α,ϵ -Dijodpentan. — *Jodid*, $\text{C}_14\text{H}_{20}\text{NJ}$. Krystalle aus A.; F. 147°. — *Bromid*. F. 188°. — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Gelb; F. 246°; wl. in h. W. — *N-o-Vinylbenzylpiperidin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$. Bei der Dest. der Base V. im Vakuum. Kp_{16} 151—152°. — *HCl-Salz*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NCl}$. F. 205°; sll. in W. und A. — *AuCl₃-Salz*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NCl}_4\text{Au}$. Gelbe Blättchen, färbt sich bei 106° grau; schm. bei 108°. — *Pikrat*. F. 150°; ll. in A. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NJ}$. F. 161°; sll. in A. — Bei der Einw. von Bromcyan wird das Vinylbenzylpiperidin unter B. von N-Cyanpiperidin u. o-Vinylbenzylbromid, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, gespalten. Diese beiden

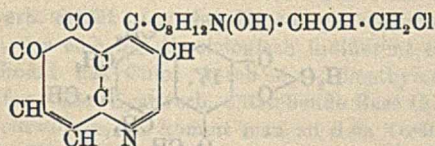
Verbb. lassen sich durch Einw. von Trimethylamin in alkoh. Lsg. trennen. Hierbei geht das Vinylbenzylbromid in das Bromid, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}$ (F. 215°; ll. in h. A.), über. Das diesem Bromid entsprechende Pt-Salz ist mit dem Salz identisch, das aus Tetrahydroisochinolin durch erschöpfende aufspaltende Methylierung und Addition von CH_3J an das Aufspaltungsprod. $\text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ gewonnen werden kann (vgl. EMDE, LIEBIGS Ann. 391. 88; C. 1912. II. 1287). — *Tetrahydroisochinoliniumpyrrolidiniumhydroxyd* (III.). Das Bromid dieser Base entsteht aus Tetrahydroisochinolin, α, δ -Dibrombutan und NaOH . — *Bromid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NBr}$. Krystalle aus A. + Ä., F. 168°. — *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N} = \text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} < \text{C}_4\text{H}_8$. Bei der Dest. des Ammoniumhydroxyds im Vakuum. Flüssigkeit, Kp.₁₁ 147–148°. — *Pikrat*. F. 110–111°; ll. in w. A. — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pt}$. Blättchen aus W., F. 155°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NJ}$. Krystalle aus A., F. 129°. — Bei der Einw. von Bromcyan in Ä. auf die Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ entstehen o-Vinylbenzylbromid, N-Cyanpyrrolidin und geringe Mengen eines Bromids, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NBr}$. — *Bromid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NBr}$ (Additionsverb. von o-Vinylbenzylbromid an die Base $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$). F. 100°; ist sehr hygroskopisch; unl. in Ä. — *Tetrahydroisochinoliniumdihydroisindoliumhydroxyd* (VI.). *Bromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NBr}$. Aus o-Xylylenbromid und Tetrahydroisochinolin in Chlf. Krystallpulver aus A. + Ä., beginnt bei 200° sich zu bräunen; schm. bei 210°. — *N-o-Vinylbenzylidihydroisindol* (VII.). Bei der Dest. der Base VI. Fl., Kp.₁₈ 217–218°. — *HCl-Salz*. F. 177°; ll. in A. — *Pikrat*. Nadeln aus A., F. 121°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NJ}$. F. 175°; zwl. in W.



Nach SCHOLTZ und WOLFRUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2304) entsteht bei der Dest. von Dihydroisindoliumpiperidiniumhydroxyd (IV.) eine bei 140–150° unter 12 mm Druck sd. Base, die als N- δ -Amylenyldihydroisindol (IX.) angesprochen wird. Die von den genannten Autoren bei der Darst. des Amylenyldihydroisindols beobachtete Zers. kann nicht von der Base selbst herrühren, sondern ist höchstwahrscheinlich auf das Hauptprod. der intramolekularen Wasserabspaltung, den primär entstehenden Aminoalkohol VIII., zurückzuführen. — *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$ (VIII.). Bei der Dest. des aus dem N-o-Xylylenpiperidiniumbromid gewonnenen Hydroxyds im Vakuum neben anderen Prodd. Krystalle, F. 71°; Kp.₁₇ 181–182°. — *HCl-Salz*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ONCl}$. F. 169–170°; wl. in A. — *PtCl₄-Salz*,

$C_{26}H_{40}O_3N_2Cl_6Pt$. Krystalle, F. 197°. — *AuCl₃-Salz*. Gelbe Blättchen, F. 103°. — *Pikrat*. F. 140°; wl. in A. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{22}ONJ$. Krystalle aus A. + Ä., F. 135°. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{21}O_2N$. Krystalle aus A. + Ä., F. 242°. — *Benzoylderivat*. Öl. — *Pikrat*, $C_{26}H_{38}O_3N_4$. Hellgelb, F. 120°; wl. in A. — *p-Anisoylverb.* Öl. — *PtCl₄-Salz*, $C_{14}H_{22}O_3N_2Cl_6Pt$. F. 188°. — Erhitzt man die Verb. $C_{13}H_{19}N$ mit rauchender HCl auf dem Wasserbade und dampft ein, so erhält man das Chlorhydrat der entsprechenden gechlorten Base. Die aus dem Salz gewonnene ölige Chlorbase geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade in das *o-Xylylenpiperidiniumchlorid*, $C_{13}H_{18}NCl$, über. Letzteres schm. bei 252° und ist in A. ll. — *Dihydroisoindoliumpyrrolidiniumhydroxyd* (II). *Bromid*, $C_{12}H_{16}NBr$. Aus *o-Xylylenbromid* und Pyrrolidin. Krystalle; F. 165—166°; l. in A.; hygroskopisch. — Die Dest. der Ammoniumbase verläuft genau wie bei der zuvor beschriebenen Piperidiniumverb., nur mit dem Unterschied, daß die Absonderung eines festen Prod. nicht erzielt werden kann. — *Pyrrolidiniumpiperidiniumhydroxyd* (I). Bei der Dest. dieser aus ihrem Bromid oder Jodid (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 972; C. 1916. II. 5) mittels Ag_2O gewonnenen Base entsteht *N-δ-Oxybutylpiperidin*, $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, neben einem nicht trennbaren Gemisch von *N-γ-Butylenylpiperidin*, $C_6H_{10}N \cdot C_4H_7$, und *N-δ-Amylenylpyrrolidin*, $C_4H_8N \cdot C_5H_9$. Das Gemisch gibt bei der Reduktion nach PAAL ein Gemisch von *N-α-Butylpiperidin*, $C_6H_{10}N \cdot C_4H_9$ (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3930; C. 1907. II. 1523), und *N-α-Amylpyrrolidin*, $C_4H_8N \cdot C_5H_{11}$. Letztere Base läßt sich durch fraktionierte Dest. isolieren u. mit der auf synthetischem Wege gewonnenen identifizieren. — *N-α-Amylpyrrolidin*. Aus α, δ -Dibrombutan und n-Amylamin in sd. A. Fl., Kp. 179°. — *Pikrat*. Rotgelbe Nadeln aus A., F. 118—119°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{22}NJ$. F. 169—170°; ll. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2629—42. 25) 11. [4/10.] 1916. Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. u. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

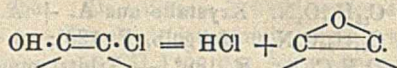
A. Christensen, Über das Thalleiochin. (Vergl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 256; C. 1915. II. 542.) Aus 1 Mol. Chinin entsteht bekanntlich durch Einw. von 6 Atomen Chlor *5-Dichlor-6-ketocinchoninoxylchlorid*, welches mit NH_3 allein ohne weiteren Chlorzusatz Thalleiochin liefert. Dieser grüne Farbstoff wird demgemäß nicht nur vom Chinin, sondern auch von allen bei der Sättigung der Vinylgruppe des Chinins entstehenden Verb. gebildet, und zwar stets durch Versetzen einer schwach sauren Lsg. zuerst mit Chlorwasser, dann mit Ammoniakfl. Es gelang jedoch nicht, aus dem 5-Dichlor-6-ketocinchoninoxylchloridnitrat ein analysenreines Thalleiochin darzustellen, vermutlich, weil der Farbstoff noch geringe Mengen des in W. swl. Nitrats zurückgehalten hatte. Bessere Resultate lieferte das aus Hydrochlorchinin erhaltliche weiße Nitrat, welches in W. viel leichter l. ist, als das eben erwähnte, aus Chinin dargestellte Nitrat. Das in W. leichter l. Nitrat wurde in W. völlig gel., die Lsg. sogleich in überschüssige Ammoniakfl. gegossen, etwas



NH_4Cl -Lsg. hinzugegeben, die Fl. auf 35° erwärmt, der Nd. abfiltriert, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die weitere Unters. dieses Thalleiochins ergab, daß es als lockere Ammoniakverb. des *5,6-Diketocinchoninoxylchlorids* von nebenstehender Formel aufzufassen ist.

Das *5-Chlor-6-oxycinchoninhydrochloriddichlorhydrat* bildet mit Ammoniakfl. bei 50° unter Austritt der beiden Chloratome des Dichlorhydrats und eines weiteren Chloratoms aus dem Alkaloid selbst eine gelbgraue, in W. unl. Verb. Es

muß hierbei dem 5-Chlor-6-oxycinchoninhydrochloriddichlorhydrat durch das NH_3 ein HCl als NH_4Cl entzogen und ein Anhydrid gebildet worden sein:



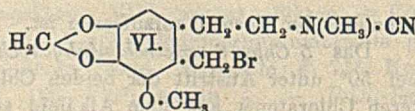
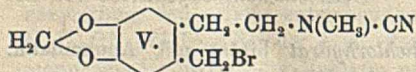
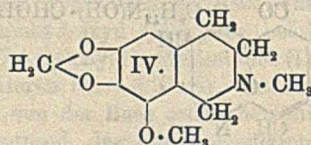
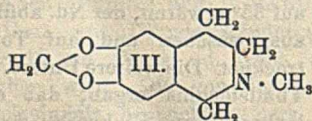
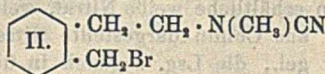
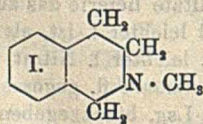
Das entsprechende 5-Chlor-6-oxycinchoninnoxylchlorid bildet beim Erwärmen mit Ammoniakfl. einen beinahe schwarzen Nd., indem auch das bei der Vinylgruppe befindliche Chloratom angegriffen wird. Diese Rk. zeigt also, daß das letztere Chloratom, welches in α -Stellung zu der OH-Gruppe in der Chinolingrouppe steht, schon durch die Einw. von NH_3 ziemlich leicht als HCl abgespalten wird. Viel leichter erfolgt diese Rk. bei gleichzeitiger Einw. eines Oxydationsmittels; in diesem Falle wird aber das Chloratom durch ein O-Atom ersetzt, und das 5,6-Diketocinchoninnoxylchlorid, dessen Ammoniakverb. das Thalleiochin ist, gebildet. In Übereinstimmung hiermit kann man das Thalleiochin auf verschiedene Weise aus dem 5-Chlor-6-oxycinchoninnoxylchlorid (oder -hydrochlorid usw.) darstellen, wenn man dafür sorgt, daß ein Oxydationsmittel und eine Substanz, welche das Chlor binden kann, gleichzeitig zur Einw. kommen. — *o*-Chlor-*p*-oxycincholin lieferte unter den gleichen Bedingungen das *Chinolindiketone* von MATHÉUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1887), dessen Salze mit NH_3 die Thalleiochinrk. gaben. Ohne Zweifel ist das von FÜHNER (Arch. der Pharm. 244. 602; C. 1907. I. 673) dargestellte *Thalleiochinolin* als eine Ammoniakverb. des genannten Diketons anzusprechen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 249—61. [29/6. 1916.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Pharm. Lehranstalt.)

DÜSTERBEHN.

Max Grossmann, Über Papaverin. Sammelbericht über die Wrkg. des Papaverins und seine Anwendung. (Berl. klin. Wehschr. 53. 1239—42. 13/11. 1916. Wien.)

BORINSKI.

J. v. Braun, Ringsprengung des Hydrohydrastinins und Hydrokotarnins durch Bromcyan. Nach früheren Verss. des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1353; C. 1910. II. 30) wird das *N*-Methyldihydroisindol bei der Einw. von Bromcyan nicht entmethyliert, sondern erleidet Ringaufspaltung. Ein analoges Verhalten ist beim *N*-Methyltetrahydroisochinolin (I) zu erwarten. Verss., die mit dieser Base bereits vor einiger Zeit ausgeführt wurden, lieferten eine ätherunl., bromhaltige Verb. von quartärem Charakter, in der das Cyanid von der Formel II. vorliegen dürfte. Analytische Beweise ließen sich hierfür bei den unerfreulichen Eigenschaften der Verb. nicht erbringen. Da für die Alkaloide, die einen am Stickstoff methylierten Tetrahydroisochinolinring enthalten, diese Aufspaltungsart ein neues Abbauf. liefern



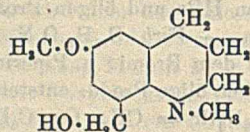
kann, hat der Vf., um die Ringöffnung für methylierte Tetrabhydroisochinoline sicher nachzuweisen, das Verhalten des Hydrohydrastinins (III.) und des Hydrokotarnins (IV.) gegen Bromcyan untersucht. Als einzige ätherlösliche Prodd. werden hierbei kristallisierende Verb. erhalten, die um die Elemente des Bromeyans reicher als die Ausgangskörper sind, neutralen Charakter haben und wegen der labilen Bindung des Broms zweifellos durch Sprengung der Bindung zwischen Stickstoff und dem zum Benzol benachbarten Kohlenstoffatom entstehen (vgl. Formel V. und VI.).

Die Verb. $C_{12}H_{13}O_2N_2Br$ (V.) entsteht als ätherlösliches Prod. neben bromwasserstoffsauerm Hydrohydrastinin u. der unten beschriebenen Verb. $C_{23}H_{26}O_4N_3Br$, wenn man Hydrohydrastinin mit Bromcyan in absol. Ä. umsetzt. Krystalle aus Chlf. + PAe.; F. 109°. Färbt sich am Licht gelb unter Zers. Wird durch hydroxyhaltige Lösungsmittel, wie W. oder A., unter B. von HBr und öligen Prodd. zers. Läßt sich mit organischen Basen glatt umsetzen. — Verb. $C_{17}H_{22}O_2N_2 = CH_2 : O_2 : C_6H_5[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN] \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus dem Bromid u. Piperidin auf dem Wasserbade. Krystalle, F. 155°. — Analoge, aber ölige Prodd. entstehen mit Dimethylamin und Diäthylamin. — Verb. $C_{17}H_{18}O_2N_3Br = CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN] \cdot CH_2 \cdot (Br)NC_5H_5$. Aus dem Bromid und Pyridin in Chlf. Krystalle aus A., F. 209°; l. in W. und h. A. — Verb. $C_{23}H_{10}O_4N_3Br$. Aus dem Bromid und Hydrohydrastinin. Schm. bei 165°. — Verb. $C_{13}H_{15}O_3N_2Br$ (VI.). Bei der Einw. von Bromcyan auf Hydrokotarnin in Ä. neben bromwasserstoffsauerm Hydrokotarnin, einer aus Hydrokotarnin und dem Bromid $C_{13}H_{15}O_3N_2Br$ entstehenden quartären Verb. und einem Polymerisationsprod. des Bromids. Das Bromid wird farblos aus Ä. durch PAe. gefällt. F. 74°. Färbt sich an der Luft gelb und nimmt klebrige Beschaffenheit an. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine polymere Verb. $(C_{13}H_{15}O_3N_2Br)_n$ über, die eine ätherunlösliche, glasartige M. darstellt und sich bei 160° unter Aufblähen verflüssigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2624—29. 25/11. [2/10.] 1916. Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. u. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. v. Braun und K. Kindler, *Untersuchungen über die Morphiumalkaloide. IV.* (3. Mitteilung s.: v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 977; C. 1916. II. 17.) Die Unters. des Aminocyanorkodein, $H_2N \cdot C_{16}H_{19}O(OH)(O \cdot CH_3) : N \cdot CN$, hat gezeigt, daß mit der Beseitigung der basischen Eigenschaften am Ringstickstoff im Kodein und mit der Einführung einer neuen basischen Gruppe im aromatischen Kerne des Alkaloids die physiologische Wirksamkeit des Kodeins verschwindet. Die Vf. suchen den Gedanken des Umtausches der funktionellen Gruppen noch auf anderem Wege zu realisieren. Führt man in das Phenolhydroxyl des Cyannormorphins den p-Nitrobenzylrest ein u. reduziert die erhaltene Nitroverb., so entsteht das p-Aminobenzylcarbaminoformorphin, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) : N \cdot CO \cdot NH_2$, das zu schwach basisch ist, um in einer für physiologische Unters. geeigneten, neutralen Lsg. verwendet werden zu können. Durch Anlagerung des o,p-Dinitrophenylrestes an den sekundären Stickstoff des Norkodeins u. durch nachfolgende Reduktion der Nitroverb. erhält man das Diaminophenylnorkodein, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_3) : N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, das sich als physiologisch indifferent erweist. Ersetzt man in dem α -Cyanchlorokodid das Chlor durch die Dimethylaminogruppe und läßt auf die bei der Verseifung der Cyanverb. entstehende Base $C_{16}H_{14}O[N(CH_3)_2](O \cdot CH_3) : NH$ Äthylenoxyd einwirken, so kommt man zu dem Oxäthylderivat, $C_{16}H_{14}O[N(CH_3)_2](O \cdot CH_3) : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, das nicht mehr das alkoh. Hydroxyl des Kodeins, wohl aber ein neues an einer anderen Stelle des Moleküls besitzt; diese Verb. ist zwar physiologisch wirksam, aber viel schwächer als das Kodein. Um festzustellen, ob eine einfacher als das Kodein gebaute Verb., die die synthetisch reproduzierbaren Elemente dieses Alkaloids, den aromatischen Kern mit der methoxylierten Phenolgruppe, den stick-

stoffhaltigen Ring mit dem methylierten Stickstoff u. das alkoh. gebundene Hydroxyl aufweist, noch an das Kodein erinnernde, physiologische Eigenschaften besitzt, wird das N-Methyl-8-oxymethylthallin (s. untensteh. Formel) dargestellt. Dieser Körper ist zwar nicht indifferent, zeigt aber keine Verwandtschaft mit dem Kodein. Auffallenderweise besitzt das durch Angliederung des γ -Benzoyloxypropylrestes an den Stickstoff des Norkodeins entstehende *Benzoyloxypropylnorkodein*, $C_{16}H_{14}O \cdot (OH)(O \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, keine anästhetisierenden Eigenschaften, während in Cocain, Tropicocain, Eucaïn und anderen einfacheren Verbb. die zum Stickstoff γ -ständige benzoylierte Hydroxylgruppe eine solche Wrkg. hervorruft.

p-Nitrobenzylcyanormorphin, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) : N \cdot CN$. Aus Cyanormorphin, *p*-Nitrobenzoylchlorid u. Na-Alkoholat. Krystalle aus A., F. 229°. —



p-Nitrobenzylnormorphin, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) : NH$. Beim Erwärmen der Cyanverbindung mit 5%ig. HCl. Schwach gelbliche Krystalle aus A., F. 180°. — *HCl*-Salz, $C_{23}H_{22}O_5N_2Cl$. Fast farblose Krystalle aus absol. A., Zersetzungspunkt 297°.

— *p*-Aminobenzylcarbamionormorphin, $C_{24}H_{26}N_2O_4$.

Aus dem Nitrobenzylcyanormorphin mittels Zinnsalzlsg. und HCl. Blättchen aus absol. A., F. 297°. — *o,p*-Dinitrophenylnorkodein, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_2)_2 : N \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)_2$. Aus Norkodein und 1-Brom-2,4-dinitrobenzol in Chlf. auf dem Wasserbade. Gelbe Krystalle; F. 265°, meist wl. — *o,p*-Diaminophenylnorkodein, $C_{23}H_{26}O_4N_3$. Bei der Reduktion des Dinitroverb. mittels SnCl₂ und HCl. Farblos; F. 233°. — *Acetylverb.*, $C_{29}H_{31}O_6N_3$. Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 144—146°; wl. in verd. SS.; ll. in A. und Ä.; swl. in PAe. — Das Acetylderivat wird beim Erwärmen mit Bromcyan in Chlf. im Stickstoffring aufgespalten; es entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von HBr ein ungesättigtes Cyanamid, $C_{29}H_{30}O_6N_4$. Krystalle aus verd. A., F. 148—149°. — Beim Erwärmen der Verb. $C_{29}H_{30}O_6N_4$ mit konz. HCl erhält man unter Abspaltung der Acetylgruppen die Base $C_{24}H_{24}O_3N_4 = C_{16}H_{18}O(OH)(O \cdot CH_2)_2 \cdot N(CN)C_6H_3(NH_2)_2$. F. 168 bis 169°; sll. in A., swl. in Ä. Die Base gehört wahrscheinlich dem α -Morphimethintypus an. — *p*-Bromnitrobenzol setzt sich mit Norkodein schwer um. Beim Erhitzen auf 130° entsteht in sehr geringer Menge das gelbe, bei 212° schmilzt *p*-Nitrophenylnorkodein. — *Dimethylaminocyanorkodid*, $C_{16}H_{14}O[N(CH_3)_2](O \cdot CH_2) : N \cdot CN$. Aus α -Chlorocyanorkodid und Dimethylamin in Bzl. bei 65—70°. Krystalle aus verd. A., F. 192°; ll. in A., Chlf., Bzl. — *HCl*-Salz, $C_{20}H_{24}O_2N_3Cl$. Krystalle, F. 266°. — *Pikrat*, F. 190°; zwl. in A. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{26}O_2N_3J$. F. 203°; ll. in A. — *Verb.* $C_{19}H_{24}O_2N_2 = C_{16}H_{14}O[N(CH_3)_2](O \cdot CH_2) : NH$. Aus der Cyanverb. mittels 6%ig. HCl auf dem Wasserbade; F. 123°. — *Pikrat*, F. 218°; wl. in A. — *PtCl₄-Salz*, $C_{19}H_{26}O_2N_2Cl_6Pt$. Orangegelb; F. 275—276°. — *Dimethylaminokodid*, $C_{16}H_{14}O[N(CH_3)_2](O \cdot CH_2) : N \cdot CH_3$. Aus α -Chlorokodid und Dimethylamin in Bzl. Krystalle; F. 118°; ll. — *PtCl₄-Salz*, F. 250°; wl. in W. — *Diäthylaminokodid*, $C_{16}H_{14}O[N(C_2H_5)_2](O \cdot CH_2) : N \cdot CH_3$. F. 102°. — *PtCl₄-Salz*. Zers. sich bei 240°. — *Dimethylamino-N-oxylthallin*. Beim Erwärmen von Dimethylaminokodid und Äthylenoxyd in wenig Chlf. in Ggw. von W. auf 55—60°. Fest, hygroskopisch; F. 85°. — *PtCl₄-Salz*, $C_{21}H_{30}O_2N_2Cl_6Pt$. Gelb, F. 255°. — *N-Methylthallin* (vgl. SKRAUP, Monatshefte f. Chemie 6. 774; C. 85. 965). Man trennt die bei der Einw. von CH₃J auf Thallin entstehende tertiäre Base von der sekundären durch Behandeln des Methylierungsprod. mit Benzoylchlorid und Alkali und durch nachfolgendes Herauslösen der tertiären Base mit verd. Säure. Kp.₁₀ 150—151°. — *Pikrat*, $C_{17}H_{18}O_8N_4$. Gelbe Blättchen; F. 164°. — *N-Methyl-8-oxymethylthallin* (s. obensteh. Formel). Beim Erwärmen von Methylthallin mit Formaldehyd auf dem Wasserbade. Gelbes, dickes Öl; Kp.₁₀ 203—207°. — *Pikrat*, F. 130°. —

γ -Benzoyloxypropylnorkodein, $C_{27}H_{39}O_5N$. Aus Norkodein und γ -Brompropylbenzoesäureester in Chlf. Krystalle, F. 47°; ll. — Pikrat, $C_{33}H_{33}O_{13}N_4$. Sintert bei 99°; schm. bei 118—119°. — *Jodmethyolat*, $C_{28}H_{33}O_6NJ$. Beginnt bei ca. 160° zu sintern; schm. bei 169—170°. — γ -Oxypropylnorkodein, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_2) : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Beim Erhitzen der Benzoylverb. mit 10%ig. HCl auf dem Wasserbade. F. 133°; ll. in Chlf., A., weniger l. in W. und Bzl., noch weniger l. in Ä., Lg. und PAe. — *Pikrat*, $C_{26}H_{28}O_{11}N_4$. Gelbe Blättchen; F. 120—121°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2655—63. 25/11. [4/10.] 1916. Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Warschau. Chem. Inst. d. Univ. an d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

T. Brailsford Robertson und K. Miyake, *Der Einfluß von Alkalisalzen und Salzen alkalischer Erden auf den Verlauf der Lösung des Caseins in Natriumhydroxyd*. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 14. 377; C. 1910. II. 745.) Die Lösungsgeschwindigkeit von Casein in Natronlauge wird nach den früheren Ergebnissen ausgedrückt durch die Formel $x = Kt^m$, in der x die Zahl der gel. g Casein, t die Zeit, K und m Konstanten bedeuten, die von der Konzentration und Art des verwendeten Alkalis und der Gesamtmenge des in der Mischung gegenwärtigen Caseins abhängen. Wie weit dieses Verhältnis durch Ggw. von Salzen beeinflusst wird, sollte festgestellt werden. Es wurde, wie früher, die Menge des in einem gegebenen Zeitpunkt gel. Caseins durch Refraktionsmessung in einer filtrierten Probe bestimmt.

Die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden setzen die Lösungsgeschwindigkeit des Caseins in NaOH herab. Die Verzögerung wächst mit der Konzentration des zugesetzten Salzes. Die Chloride der Erdalkalien, in einer Konzentration von 0,005-n. verzögern die Lösungsgeschwindigkeit des Caseins nahezu im gleichen Maße als die 100-fache Konzentration eines Alkalichlorids. Der Wert von K nimmt ab, der von m nimmt zu mit wachsender Salzkonzentration. Der Wert von $K \times m$, den die Vff. als Durchdringungskoeffizient bezeichnen, nimmt mit wachsender Konzentration von NaCl, KCl, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂ innerhalb der angewandten Konzentrationen, ab, wobei die Geschwindigkeit der Abnahme positiv ist bei NaCl und KCl, negativ bei CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂. LiCl vermehrt den Wert des Koeffizienten mit einer negativen Beschleunigung derart, daß bei Konzentrationen über 0,33-n. die algebraische Summe dieser einander entgegengesetzten Wrkgg. zu einer Abnahme des Wertes des Durchdringungskoeffizienten führt. (Journ. of Biol. Chem. 25. 351—61. Juli [4/5.] 1916. Berkeley. RUDOLF SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ. of California.) RIESSER.

P. A. Levene und C. J. West, *Kephalin. IV. Phenyl- und Naphthylureido-kephalin*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 24. 41; C. 1916. I. 1152.) Verss. zur Gewinnung analytisch verwertbarer Derivate des *Kephalins* führten zur Darst. der Ureidoderivate, deren Entstehung auf Grund der im *Kephalin* festgestellten NH₂-Gruppe anzunehmen war. Dagegen schlugen bisher alle Verss. fehl, Acetyl-, Benzoyl- oder p-Nitrobenzoylderivate von konstanter Zus. zu erhalten. Dargestellt wurden das Phenylureidoderivat, das sich in alkoh.-essigsaurer Lsg. hydrieren läßt unter Aufnahme von 4 H, und das Naphthylureidoderivat. Die Analysen aller 3 Substanzen stimmen gut zu der *Kephalin*formel $C_{41}H_{78}NPO_{13}$.

Experimentelles. *Phenylureidokephalin*. Eine Mischung von 10 g Gehirnkephalin, in 50 ccm trockenem Chlf. gel., mit 5 g Phenylisocyanat bleibt 2 Tage bei Zimmertemp. stehen. Nach Abfiltrieren des Diphenylharnstoffs und Auswaschen des Nd. mit Chlf. werden die Filtrate auf dem Wasserbade konzentriert und unter Umrühren in viel trockenes Aceton gegossen. Die körnige Fällung wurde filtriert, mit trockenem Aceton gewaschen und durch Auflösen in trockenem Essigäther u.

Abkühlen auf 0° gereinigt. Man erhält die Verb. so als ein körniges, amorphes, bequemes filtrierbares Pulver.

Phenylureidotetrahydrokephalin wird durch Reduktion nach PAAL aus einer Lsg. des Phenylureidoderivats in einer Mischung von A. und Essigsäure erhalten. Die Reduktionsmischung wird durch Erwärmen und Filtrieren vom Pd. befreit und die Verb. aus dem Filtrat durch trockenes Aceton gefällt. Die Reinigung durch Lösen in trockenem Essigäther und Abkühlen auf 0° führt zu einem körnigen, amorphen Prod., das äußerlich dem nicht hydrierten ähnlich sieht, aber weit weniger l. ist.

Naphthylureidokephalin. Aus 10 g Kephalin in Chlf.-Lsg. und 5 g Naphthylisocyanat in gleicher Weise wie das Phenylderivat dargestellt. Die Reinigung geschieht durch Ausfällen aus einer Chlf.-Lsg. mittels trockenen Acetons. Es unterscheidet sich vom Kephalin durch seine Unlöslichkeit in Essigäther, Essigsäure und Mischungen von A. u. Essigsäure, sowie durch seine geringe Löslichkeit in Ä. (Journ. of Biol. Chem. 25. 517—19. Juli [1/6.] 1916. ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.)

RIESSER.

P. A. Levene und J. López-Suárez, *Die gepaarte Schwefelsäure des Mucins aus Schweinemagen (Mucoitinschwefelsäure)*. Der schleimige Inhalt von Schweinemagen wurde in 3%ig. NaOH gel., nach 48 Stdn. leicht mit Essigsäure angesäuert und mit einem Überschuss von BaCO₃ auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Lsg. klar erschien. Die zentrifugierte Lsg. wurde entweder mit Eg. gefällt oder mittels Pb-Acetat. Der bei ersterem Verf. erhaltene Nd. ergab nach Lösen in W. und Fällen mit A. ein Rohprod., das sich von der aus dem Pb-Nd. bei Ggw. von BaCO₃ mittels H₂S frei gemachten und ebenfalls mit A. aus konz. wss. Lsg. gefällten Substanz nicht unterschied. Eine zäh anhaftende Verunreinigung mit Nucleinsäure wurde durch Lösen in W., Zufügen von überschüssigem Baryt, Durchleiten von CO₂, Abzentrifugieren des Nd. und schließliches Fällen mit A. teilweise, durch mehrfache Wiederholung dieses Prozesses völlig beseitigt. Die Substanz gab noch keine einheitlichen Analysen. Sichergestellt ist indessen die *Entstehung von d-Glucosamin bei der hydrolytischen Spaltung* des Prod. mittels HCl bei Ggw. von Stannochlorid. Nach Entfernen des Sn mittels H₂S wurden aus der eingengten Spaltlsg. Krystalle eines Hydrochlorids erhalten, das sich durch Analyse, Löslichkeitsverhältnisse, Drehung, Eigenschaften seines Osazons und schließlich durch B. von Chitinsäure bei der Oxydation als d-Glucosaminchlorhydrat identifizieren ließ. (Journ. of Biol. Chem. 25. 511—16. Juli [1/6.] 1916. ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.)

RIESSER.

Wolfgang Ostwald, *Die Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse*. LENK ist in seinen gleich betitelten Arbeiten (Biochem. Ztschr. 73. 15. 58; C. 1916. I. 622. 623) zu Ergebnissen bzgl. Quellung der Gelatine gekommen, die von den vom Vf. früher (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 108. 563; 109. 277; 111. 581; C. 1905. II. 407. 1104; 1906. I. 1553) ermittelten und jederzeit reproduzierbaren erheblich abweichen. Dies beruht darauf, daß Vf. die Quellung sorgfältig getrockneter Gelatineplatten untersucht hat, während LENK die weitere Aufnahme von Fl. durch bereits 80—85% W. enthaltende, also gleichsam vorgequollene Gallerten bearbeitete; ferner darauf, daß Vf. Quellungsleichgewichte anstrebte und als Kennzeichen des Salzeinflusses ansah, in den Verss. von LENK aber Zwischenstadien der Quellung als charakteristisch angesehen werden. Die Kurvenform dieser LENKschen Zwischenstadien stimme mit den vom Vf. für solche Stadien gefundenen Kurven überein. Die Annahme LENKS, daß Versuchsfehler und mangelhafte Methodik auf Seite des Vfs. vorliegen, ist zurückzuweisen. (Biochem. Ztschr. 77. 329—32. 10/11. [16/8.] 1916.)

SPIEGEL.

Physiologische Chemie.

Hugo Schulz, *Experimentelle Beiträge zu Rudolf Arnolds „biologischem Grundgesetz“*. Das betreffende Gesetz lautet: „Schwache Reize fachen die Reizbarkeit des Protoplasmas“ (erkennbar in größerer oder geringerer Beweglichkeit, wenn auch nur seiner kleinsten Bestandteile untereinander) „an, mittelstarke beschleunigen sie, starke hemmen, und stärkste heben sie auf“. Obwohl tatsächliche Beweise für dieses Gesetz allenthalben begegnen, hat das vom Vf. für überaus wichtig angesehene Gesetz nicht die verdiente Beachtung gefunden. Vf. hat deshalb experimentelle Beweise für seine Richtigkeit erbracht und in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlicht, und zwar über Hefegifte (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 42. 517) und über die Beeinflussung des Farben-, bezw. Hell- und Dunkelunterscheidungsvermögens durch Santonin, Digitalis und A. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 478; 154. 140; 156. 610; 163. 511; 164. 274; C. 1913. II. 601. 1765; 1914. I. 1514; 1916. I. 1165; II. 152). Die Ergebnisse dieser Verss. werden hier zusammengestellt und als Beweis für den auch heuristisch großen Wert des ARNDTischen Gesetzes bezeichnet. (Die Naturwissenschaften 4. 675—80. 10/11. 1916. Greifswald.) SPIEGEL.

Arthur Compton, *Ist die Optimaltemperatur einer Diastase unabhängig von der Konzentration des Mediums an Substrat und an Ferment?* Der Inhalt ist identisch mit dem einer früheren Abhandlung (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 88. 258; C. 1915. II. 902). (Ann. Inst. Pasteur 30. 497—502. September 1916. London. Imperial Cancer Research Fund.) SPIEGEL.

P. L. Gile und J. O. Carrero, *Unbeweglichkeit des Eisens in der Pflanze*. Verschiedene Beobachtungen an Reis- und Ananaspflanzen weisen darauf hin, daß Fe, einmal zu den Blättern gelangt, dort ruht und nicht auf andere Blätter derselben Pflanze, nicht einmal auf andere Teile desselben Blattes übergeht. (Journ. of Agric. Research, Dep. of Agriculture 7. 83—87. 9/10. 1916. Porto Rico. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) SPIEGEL.

B. Pater, *Eine gelbe Varietät der Tollkirsche*. Bei Züchtungsverss. der Tollkirsche im botanischen Garten der landwirtschaftlichen Akademie zu Klausenburg traten im Jahre 1916 mehrere abnorme Pflanzen mit lichtgrünen Stengeln, lichtgelben Blüten und hellgelben bis ockergelben Beeren auf. Außer diesen lichtfarbigen Exemplaren kamen auch Übergangsformen vor. Nach den von E. LOSSONCZY ausgeführten Alkaloidbest. enthielt die gelbe Tollkirsche 0,219% Alkaloid im Blatt, 0,194% im Stengel, die normale, dunkel gefärbte Tollkirsche 0,114% im Blatt, 0,147% im Stengel, die Übergangsform 0,185% im Blatt. (Pharm. Post 49. 857—58. 4/11. 1916.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Adler, *Über den Einfluß der Wasserstoffionen auf die Wirksamkeit der Malzdiastase*. Sowohl an Reduktion FEHLINGScher Lsg., als an der mit J eintretenden Färbung der Stärkeabbauprod. gemessen, ergab sich die beste Wirksamkeit der Malzdiastase, abweichend von dem Verhältnis bei Speicheldiastase (MICHAELIS und FECHSTEIN, Biochem. Ztschr. 59. 77; C. 1914. I. 798), bei $p_{\text{H}} = \text{ca. } 4,9$. Zwischen $p_{\text{H}} = 4,6$ und $5,2$ hat Änderung der Rk. nur geringen Einfluß, beiderseits dieser Grenzen tritt aber rasch Hemmung der Enzymtätigkeit ein, und bei $p_{\text{H}} = 2,1$ wird die Diastase völlig unwirksam, bei Anreicherung der OH-Ionen viel schneller, nämlich schon bei $p_{\text{H}} = 8,1$, während bei neutraler Rk. ($p_{\text{H}} = 7,07$)

die Tätigkeit ganz schwach ist. Neutralionen sind nicht ohne Einfluß, der sich wesentlich aber nur innerhalb der Zone optimaler Wirksamkeit geltend macht. Für die Phosphorsäureverhältnisse des Malzauszuges sind die Angaben FERNBACHS (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 285; C. 1906. I. 861) dahin zu berichtigen, daß die Rk. am günstigsten bzgl. der Diastasetätigkeit bezeichnet wird, wenn von den Phosphaten ca. 99% als primäres, ca. 1% als sekundäres Phosphat vorhanden sind, nicht bei Methylorangeneutralität, die erst bei $p_H = 4,3$ beginnt. Bei Ggw. von 95% sekundärem Phosphat zeigt die Lsg. $p_H = ca. 8,1$, und ist damit jegliche Wrkg. der Diastase ausgeschlossen. Genau genommen, müßte auch die in einem Extrakte vorhandene Gesamtmenge der Phosphate berücksichtigt werden, da auch die Phosphationen eine Rolle spielen können. (Biochem. Ztschr. 77. 146—67. 30/10. [21/7.] 1916. Kgl. Akad. Weihenstephan. Lab. zur Förderung des Braugewerbes.)

SPIEGEL.

G. Ciamician und C. Ravenna, *Über die Bildung der Glucoside in den Pflanzen.* (Ann. chim. et Phys. [9] 6. 5—12. Juli-August 1916. — C. 1916. II. 20.)

DÜSTERBEHN.

B. Stuber und R. Heim, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung.* I. Mitteilung. Der wesentliche Inhalt ist bereits in einer vorläufigen Mitteilung Münch. med. Wechschr. 61. 1661; C. 1915. I. 953) angegeben. Der Einfluß der Fettsäuren steht in Übereinstimmung mit den Anschauungen HEKMAS über die Fibringerinnung. Das Flockungsoptimum des Fibrins liegt in der Nähe des neutralen Punktes, hier tritt der Übergang in den Gelzustand ein. Überschüssiger Zusatz von S. verwandelt das Gel in ein Säurehydrosol. Doch sind Vf. geneigt, daneben noch eine spezifische Wrkg. der Fettsäuren anzunehmen, etwa die B. von Adsorptions- oder Komplexverbb. zwischen ihnen und dem Fibrin. Diese Frage bleibt noch unentschieden. — Die zu prüfenden Fettsubstanzen wurden als Emulsion von 0,001—1% Gehalt dem Oxalatblut oder zentrifugierten Blut zugesetzt. Die Herst. der Emulsionen, die besonders bei Palmitin- und Stearinsäure schwierig war, erfolgt am besten durch allmählichen Zusatz einiger ccm ca. 2%ig. Gummilsg. zu der Fettsäure unter ständigem Verreiben, dann tropfenweisen Zusatz von destilliertem W. in größeren Zwischenräumen. (Biochem. Ztschr. 77. 333—57. 10/11. [22/8.] 1916. Freiburg i. Br. Lab. der mediz. Klinik.)

SPIEGEL.

B. Stuber und R. Heim, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Auch der Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist im wesentlichen bereits in der oben erwähnten vorläufigen Mitteilung enthalten. Nicht nur für Steapsin, sondern auch für die anderen Fermente ergab sich deutliche Proportionalität zwischen der Beschleunigung des Gerinnungsvorganges und dem Fettspaltungsvermögen, soweit jene nicht, wie beim Pepsin, durch Gehalt an S. bedingt ist. Die Wirksamkeit der MORAWITZschen Thrombokinase entfällt, wie früher angegeben, zum größten Teile auf die in ihr enthaltenen, in Ä. l. Substanzen, daneben auf die Leberlipase. Auch die beschleunigende Wrkg. anderer Organextrakte darf auf ihren Gehalt an Lipase und Fett bezogen werden. (Biochem. Ztschr. 77. 358—74. 10/11. [22/8.] 1916. Freiburg i. Br. Lab. der mediz. Klinik.)

SPIEGEL.

B. Stuber und Fr. Partsch, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung.* III. Mitteilung. (I. u. II. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Auch am mit PAe. entfetteten Plasma, das die Gerinnungsfähigkeit verloren hat, bewähren Fette und Lipasen ihre Wirksamkeit, indem sie das Gerinnungsvermögen wieder herstellen. Damit werden im wesentlichen die Ergebnisse von ZACK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70 u. 74) bestätigt. Dieser hatte aber als wirksam allein das Lecithin

angenommen. Dies ist unrichtig, denn mit Ölsäure konnte die gleiche Wrkg. erzielt werden, und es geht aus den Einzelergebnissen hervor, daß auch bei Anwendung von Lecithin nicht dessen Gesamtmolekül, sondern seine Säurereste die „spezifische“ Wrkg. beim Gerinnungsprozeß ausüben. (Biochem. Ztschr. 77. 375 bis 387. 10/11. [22/8.] 1916. Freiburg i. Br. Lab. der medicin. Klinik.) SPIEGEL.

B. Stuber, Über Agglutinine. Wie bei der Blutgerinnung (vgl. vorst. Ref.), spielen auch bei der B. von Agglutininen die Fette eine hervorragende Rolle. Die aus verschiedenen Bakterien (Typhus-, Diphtherie-, Tuberkelbacillen und Staphylokokken) durch Verseifung und Extraktion nach KUMAGAWA-SUTO gewonnenen Fette erzeugten bei Mensch und Tier Agglutinine, während die fettarmen Rückstände (vollkommene Entfettung gelang auch nach teilweiser Pepsin- u. Trypsinverdauung nicht) diese Fähigkeit in viel geringerem Maße hatten. Die Fettstoffe sind demnach die eigentlichen Agglutinogene. Die B. der Agglutinine scheint durch Einw. auf das sympathische Nervensystem ausgelöst zu werden, da nach Einspritzung von konz. NaCl-Lsg., die reizend auf den Sympathicus wirkt, ebenfalls solche B. beobachtet wird. Einige Beobachtungen machen wahrscheinlich, daß die Agglutinine selbst Fettnatur haben. Ihre Spezifität ist begrenzt. Nicht nur die aus Typhusbacillen, sondern auch die aus den anderen genannten Arten gewonnenen Fettstoffe erzeugten Agglutinine für den Typhusbacillus, wenn auch die Agglutination bei Anwendung von Material aus fremden Arten geringer war. (Biochem. Ztschr. 77. 388—401. 10/11. [22/8.] 1916. Freiburg i. Br. Lab. der medicin. Klinik.)

SPIEGEL.

A. Pijper, Über das Endothel der Blutgefäße. Theoretische Erwägungen und manche in der Literatur vorhandene Beobachtungen, die unter diesem Gesichtspunkte zusammengestellt und erörtert werden, weisen darauf hin, daß bei den Erscheinungen der Immunität nicht nur Blut und Blutserum, sondern auch die Endothelzellen der Blutgefäße eine Rolle spielen. Diese Annahme findet eine Bestätigung durch Verss. über das Verhalten des Endothels in Abwesenheit von Blut gegen Bakterien bei n., septikämischen und immunisierten Tieren (Kaninchen und weißen Ratten). Es wurden Staphylokokken, Pneumokokken und Streptokokken benutzt, und zwar immer die Art, mit der das betreffende Tier infiziert, bezw. immunisiert war. Die nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommene Unters. läßt als allgemeines Ergebnis erkennen, daß Endothel n. Tiere das Wachstum hemmt, daß diese Wrkg. bei den infizierten mehr oder weniger beseitigt, bei den immunisierten aber erheblich gesteigert ist. (Folia microbiologica. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 4. Heft 3. Sep. 14/11. 1916.)

SPIEGEL.

Isidor Greenwald, Die Natur des säurelöslichen Phosphors des Serums. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 21. 29; C. 1915. II. 724.) Wie früher gezeigt wurde, bleibt beim Behandeln des Serums mit einer Mischung von verd. Essigsäure oder Salzsäure mit Pikrinsäure der Lipoid-P im Nd., während ein weiterer Anteil des P in Lsg. geht. Die Best. der Phosphorsäure durch direkte Fällung, sei es mittels Magnesiamixtur oder molybdänsaurem Ammonium, ergab Werte, die fast genau mit der nach Veraschung der Säurelsg. gefundenen Phosphorsäuremenge übereinstimmten. Der säurelösliche P besteht also im wesentlichen aus anorganischen Phosphaten. Vielleicht kommt daneben noch in geringster Menge eine in S. l., aber nicht direkt mit Magnesiamixtur oder molybdänsaurem Ammonium fällbare Form vor, die auch im dialysierten Serum vorhanden zu sein scheint. (Journ. of Biol. Chem. 25. 431—35. Juli [22/5.] 1916. New-York. HARRIMAN Res. Lab., ROOSEVELT-Hospital.) RIESSER.

Shigenobu Kuriyama, Die Ausnutzung des Rohrzuckers und die invertierende Fähigkeit des Blutserums nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker. Nach intra-

venöser Injektion von Rohrzucker bei Hunden wurden im Durchschnitt 76% im Harn ausgeschieden, wenn etwa 0,4–0,9 g pro kg Körpergewicht gegeben wurden. Die Ausscheidung war gewöhnlich innerhalb 24 Stdn. beendet. Der Grad der Ausnutzung blieb der gleiche auch bei andersartiger parenteraler Zufuhr. Bei wiederholter Zufuhr von Rohrzucker stieg der Grad der Ausnutzung nicht an. Diese Ergebnisse sprechen nicht für eine B. von Invertin im Blut durch Rohrzuckerinjektion. Dieses negative Resultat beruht auch nicht etwa darauf, daß etwa gebildetes Invertin im Blut unwirksam sein könnte. Denn in Ggw. von Serum oder defibriniertem Blut bleiben aktive Hefe- oder Darmschleimhautextrakte wirksam, wenn auch in abgeschwächtem Maße. Auch wird die Ausnutzung des Rohrzuckers merklich verbessert, wenn man gleichzeitig wirksames Hefeinvertin injiziert. Das Ferment kann kurze Zeit nach der Injektion im Blute nachgewiesen werden, ist aber schon nach 20–24 Stdn. daraus verschwunden. Schließlich blieben auch Verss., im Serum von Hunden und Kaninchen nach wiederholter Rohrzuckerinjektion Invertin festzustellen, negativ. (Journ. of Biol. Chem. 25. 521–47. Juli [20/5.] 1916. New Haven. Sheffield Lab. of Physiol. Chem. YALE Univ.)

RIESSER.

Henry Hallett Dale und George Stanley Walpole, Einige Versuche über Faktoren, die bei der Bildung von Thrombin beteiligt sind. Es wurden Möglichkeiten gefunden, eine Reihe von Probelsgg. der verschiedenen Faktoren, die bei der Gerinnung des Blutplasmas beteiligt sind, zu gewinnen. Besonders gelang die Herst. von: a) *Fibrinogen*, frei von wahrnehmbaren Spuren Prothrombin und Kinase, aus mit Oxalat versetztem Säugetierplasma durch Adsorption des Prothrombins mit BaSO_4 und folgende Fällung des Prothrombins durch Halbsättigung mit NaCl . — b) *Prothrombin*, frei von merklichen Spuren Thrombin oder Antithrombin, durch eine Abänderung der Methode von MELLANBY (Journ. of Physiol. 38. 28; C. 1909. I. 1588), wobei auch das *Fibrinogen* durch fraktionierte Fällung unter sorgfältiger Verminderung des Elektrolytgehaltes entfernt wird. Es scheint danach nicht erwiesen, daß, wie MELLANBY annimmt, Prothrombin u. Fibrinogen in präformierter Bindung vorhanden sind; ihre gemeinsame Fällung durch Verdünnung und genaue Neutralisation von Plasma zeigt vielmehr nur, daß das Prothrombin ebenso, wie Fibrinogen, die Löslichkeitsverhältnisse eines Euglobulins besitzt, das aber noch in schwächerer NaCl -Lsg. l. zu sein scheint, als Fibrinogen. — Beim Schütteln von frischem Vogelblutplasma mit Chlf. erhält man leicht ein sehr wirksames *Thrombin*. Wenn das Plasma vorher von Ca befreit wurde, werden bei der gleichen Behandlung Prothrombin und *Kinase* gebildet, die man häufig durch Abzentrifugieren des Chlf. vom wss. Rückstand isolieren kann. Wird die Behandlung mit Chlf. mehrere Tage bei 37° fortgesetzt, so bleibt die *Kinase* als einziger Gerinnungsfaktor zurück. Eine ähnliche B. von *Kinase*, in Ggw. von Ca auch von Thrombin, erfolgt, wenn das Vogelblutplasma mit einer geeigneten Menge *Trypsin* behandelt wird. Daraus wird gefolgert, daß die Wrkg. des Chlfs. wahrscheinlich auf Freimachung des n. tryptischen Ferments des Plasmas durch Zerstörung des *Antitrypsins* beruht. Daraus ließe sich weiter schließen, daß ein gewisser Grad von Eiweißspaltung die notwendige Vorbedingung für die Entstehung von *Kinase* aus irgendeinem Gewebe ist, und daß die Leichtigkeit, mit der sie bei Zellverletzungen auftritt, und die verhältnismäßig drastische Behandlung, die für ihre Erzeugung in beständigem Vogelplasma erforderlich ist, auf verschiedene Empfindlichkeit im Gleichgewicht zwischen proteolytischem Ferment und den beim Plasma als „Antitrypsin“ bezeichneten antagonistischen Einflüssen hinweisen. — Die Einzelbeobachtungen mit den Probelsgg. sprechen entschieden zugunsten der Annahme, daß für die B. des Thrombins drei Faktoren, Prothrombin, *Kinase* und Ca , nötig sind, und gegen die Auffassung von HOWELL (Amer. Journ. Physiol. 29. 187;

C. 1912. I. 506), nach der die Kinase die Aufgabe hätte, das die Aktivierung von Prothrombin durch Ca hindernde „Antithrombin“ zu inaktivieren. (Biochem. Journ. 10. 331—62. Oktober [21/7.] 1916. Abt. f. Biochemie u. Pharmakologie des Medical Research Committee.)
SPIEGEL.

Henry Hallett Dale und Percival Hartley, *Anaphylaxie gegen die getrennten Proteine des Pferdeserums*. Aus den an Meerschweinchen ausgeführten Unterss. geht hervor, daß alle drei aus dem Pferdeserum isolierten Eiweißfraktionen — Euglobulin, Pseudoglobulin und Albumin — als anaphylaktische Antigene am glatten Muskel (Uterus) wirksam sind. Ein mit einer dieser Fraktionen behandeltes Tier ist gegen diese empfindlicher, als gegen eine der beiden anderen, zuweilen schien in dieser Hinsicht sogar strenge Spezifität zu bestehen. Die Empfindlichkeit des Meerschweinchens gegen Albumin entwickelt sich später, als die gegen Globuline; dies tritt besonders hervor, wenn die Sensibilisierung mit Vollserum vorgenommen wurde. Eine wirksame Gabe desjenigen Proteins, gegen das der Meerschweinchenmuskel sensibilisiert wurde, macht ihn teilweise oder vollkommen unempfindlich gegen die beiden anderen aus demselben Serum. Krystallinisches Albumin aus dem Hühner- oder Enteneiweiß zeigt keine Verschiedenheit der antigenen Eigenschaften. (Biochem. Journ. 10. 408—33. Oktober [31/7.] 1916. Abt. f. Biochemie u. Pharmakol. des Medical Research Committee u. Biochem. Abt. des LISTER-Inst.)
SPIEGEL.

Paul Schmidt, *Komplementablenkung bei hämolytischen Kaninchenimmunsera*. Komplementablenkungserscheinungen sind bei hämolytischen Kaninchenimmunsera eine große Seltenheit. Das Vorkommen eines derartigen Falles wird beschrieben. Vf. nimmt an, daß die Komplementablenkung von den Oberflächen des Globulins, also rein physikalisch, durch Adsorption zustande kam. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 1350—51. 2/11. 1916. Gießen. Hygien. Inst. der Univ.)
BORINSKI.

W. v. Gonzenbach und H. Uemura, *Vergleichende Studien über die Baktericidie von Normalserum und Normalplasma gegenüber Typhus- und Paratyphus B-Bakterien und gegenüber Milzbrandbacillen*. Für die baktericide Wrkg. auf Typhus- und Paratyphus B-Bacillen besteht bei allen untersuchten Warmblüterarten (Mensch, Ziege, Hammel, Kaninchen) zwischen Serum und Plasma ein Unterschied zugunsten des zweiten, der nicht auf einen Gehalt an Oxalat zurückzuführen ist. Die Wrkg. des Plasmas folgt im übrigen den gleichen Gesetzen, wie die des Serums. Auch in jenem lassen sich die baktericiden Substanzen durch Vorbehandlung mit entsprechenden Mengen der Bakterien erschöpfen oder absättigen. Ein spezifisches Verhalten zeigt sich dabei insofern, als die Vorbehandlung für die nachher eingesäten gleichnamigen Bakterien noch ungehemmtes Wachstum gestattet, wie Vorbehandlung mit der ungleichnamigen Art. — Blut von immunisierten Kaninchen zeigte in den Verss., bei denen die Einimpfung in unverd. oder nur wenig verd. Serum oder Plasma erfolgte, keine stärkere Wrkg., als das von Normalkaninchen, ein Beweis, daß der Schutz der immunisierten Tiere gegenüber einer Neuinfektion nicht auf humorale Vorgänge allein zurückgeführt werden kann. — Vergleichende Verss. mit *Staphylokokken* scheiterten daran, daß diese, bei genügender Dosierung sogar im abgetöteten Zustande, das Oxalatplasma zur Gerinnung brachten; im Serum trat die Spezifität der Absättigung in Parallelverss. mit Typhusbacillen deutlich zutage. Völlige Unabhängigkeit der betreffenden Abwehrkräfte des Organismus zeigte sich bei Parallelverss. mit Typhus- und Milzbrandbacillen.

Gegenüber den Milzbrandbacillen steht das Verhalten von Serum und Plasma des Kaninchens im vollen Gegensatze zu dem oben geschilderten. Das

Serum zeigt hier stark baktericides (anthrakocides) Vermögen, das es seinem Gehalte an Plättchensubstanz verdankt; plättchenfreies Plasma und daraus gewonnenes Serum (Serozym) sind unwirksam, Plättchen allein ebenfalls oder wenigstens viel weniger wirksam, als in Verb. mit Serozym oder als Serum. Das Blut von Mensch, Hammel und Ziege war bei gleicher Versuchsanordnung indifferent. — Zusatz von Oxalat zu einem nichtanthrakociden Serum ist ohne besondere Bedeutung für das Wachstum der Milzbrandbacillen; in wss. Lsg., wie als Zusatz zu Serum, scheint es eher hemmend zu wirken; Kaninchenserum oder dem anthrakociden Gemisch von Kaninchenplättchen und Serozym zugesetzt, hebt es bei geeigneter Konzentration dessen Wrkg. auf, und schwächt es sie bei geringerer Konzentration dieser parallel. Das anthrakocide Vermögen des Kaninchenserums bleibt bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf 56° unverändert, wird aber danach durch Oxalat leichter beeinflusst. Im Verein mit den Kaninchenplättchen gewinnt auch das Serum von Warmblütern, deren Blut an sich gegen Milzbrandbacillen unwirksam ist, anthrakocide Wrkg. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 78. 504—26. 18/11. 1916. Zürich. Hygiene-Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Hermann Dold, *Über Komplementbindung bei Varizellen*. Es wurden Unterss. darüber angestellt, ob im Blut Varizellenkranker komplementbindende Antikörper vorkommen. Von 20 Seren Varizellenkranker, die 12—20 Tage nach Ausbruch der ersten Erscheinungen untersucht wurden, gaben 9 eine positive Komplementbindungsreaktion bei Verwendung einer NaCl-Aufschwemmung von Varizellenkrusten als Antigen. Die Rk. war in allen Fällen schwach; in 7 Fällen war die Hemmung der Hämolyse partiell, in 2 Fällen nur spurweise vorhanden. Dieselben 20 Sera reagierten negativ bei Verwendung einer NaCl-Aufschwemmung von Variolakrusten als Antigen, mit Ausnahme eines einzigen Falles, in dem sich eine vorausgegangene Variolaerkrankung nachweisen ließ. Diese Ergebnisse sprechen gegen die Auffassung einer Zusammengehörigkeit von Variola und Varizellen. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 1411—12. 16/11. 1916. Aus dem Inst. für Hygiene und Bakteriologie der Deutschen Medizin- u. Ingenieurschule für Chinesen in Schanghai.) BORINSKI.

T. Röhmann, *Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile des Wollfetts*. In Nachprüfung der Angaben von E. SCHULZE und von DARMSTÄDTER und LIFSCHÜTZ wird bestätigt, daß das Wollwachs aus Estern besteht, die als Alkohol *Cholesterin* enthalten, und ferner in einer je nach Darst. wechselnden Menge ein Gemisch von Alkoholen der Fettreihe, und zwar *Cerylalkohol* neben anderen mit geringerem O-Gehalte. Ggw. von *Carnaubylalkohol* hält Vf. nicht für erwiesen, ebensowenig die Existenz eines *Isocholesterins* als einer einheitlichen Verb.; man erhält zwar aus dem in A. leichter l. Teil der Benzoylverb. Prodd., die mehr oder weniger die von E. SCHULZE angegebenen Eigenschaften haben, aber bei verschiedenen Darst. von schwankenden F.F. und Jodzahlen; es läßt sich aus diesen Prodd. auch mehr oder weniger leicht Cholesterin herausfraktionieren oder, wenn dies nicht gelingt, mikrochemisch durch Kristallform und J-H₂SO₄-Rk. nachweisen; schließlich kann durch Zusammenschmelzen von Cholesterin und Cerylalkohol ein Prod. erhalten werden, das beim Umkrystallisieren ähnliche Eigenschaften wie „Isocholesterin“ zeigt. — Als Fettsäuren nimmt Vf. in den mehr oder weniger festen Anteilen des Wollfetts *Cerotinsäure*, *Stearinsäure* und *Palmitinsäure* an, in den weicheren, die neben freiem Cholesterin ein noch nicht näher untersuchtes Alkoholgemisch von öligem Charakter enthalten, neben Stearin- und Palmitinsäure eine optisch-aktive S. (*Oxystearinsäure*?) und „Harzsäuren“. In dem Säuregemisch aus den festeren Anteilen findet sich regelmäßig in kleiner Menge ein schwer l., bei 103° schmelzender Anteil, dem „Anhydrid der Lanocerinsäure“ (DARMSTÄDTER und LIFSCHÜTZ)

entsprechend, während *Lanocerinsäure* selbst nicht gefunden wurde. Die „*Carnaubasäure*“ hält Vf. für ein Gemisch von Cerotinsäure mit C-ärmeren Fettsäuren und die „*Myristinsäure*“ ebenfalls für ein solches von niedriger schmelzenden SS. Tabellarische Zusammenstellungen geben ein Bild von der Zus., die die einzelnen Fraktionen des Wollfetts nach den physikalischen Eigenschaften und den ermittelten analytischen Daten haben könnten. — Zur Trennung der vorhandenen SS. u. ihrer Identifizierung wurden außer Methyl- u. Äthylestern auch die Amide herangezogen, für deren Trennung aber ähnliche Schwierigkeiten zu bestehen scheinen, wie für die der Ester. Ein geeigneterer Weg zur Identifizierung scheint die *Abspaltung der KW-stoffe* zu sein. Sie gelingt bei den hochmolekularen SS. mit Leichtigkeit, wenn man ihre Ba-Salze mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ im Vakuum erhitzt. Die Formel der *Cerotinsäure* schwankt nach den hierbei erzielten Ergebnissen zwischen $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{O}_2$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{O}_2$. — Die Menge der bei der allmählichen Lsg. des „*Lanocerinsäureanhydrids*“ gebundenen KOH entspricht anscheinend einer Verseifungszahl von ca. 159, höher als für $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (DARMSTÄDTER und LIFSCHÜTZ) berechnet. (Biochem. Ztschr. 77. 298—328. 10/11. [16/8.] 1916. Breslau. Chem. Abt. des Physiol. Inst.)
SPIEGEL.

Rudolf Höber, *Bemerkungen zu H. Wintersteins IV. Beitrag zur Kenntnis der Narkose* (vgl. Biochem. Ztschr. 75. 71; C. 1916. II. 270). Vf. glaubt, aus der von WINTERSTEIN gegebenen Darst. der Literatur entstehe der Eindruck, er habe bei seinen Narkoseversuchen 1907 an eine Permeabilitätstheorie der Narkose überhaupt nicht gedacht und sich später eine von LILLIE ersonnene Theorie zu eigen gemacht. Hiergegen verwahrt er sich unter Anführung von Textstellen. (Biochem. Ztschr. 77. 51—52. 18/10. [3/7.] 1916.)
SPIEGEL.

Hans Winterstein, *Erwiderung auf die Bemerkungen Höbers zu meiner Darstellung der Permeabilitätstheorie der Narkose*. Vf. hält die Richtigkeit seiner Darst. aufrecht. Den von HÖBER empfundenen Eindruck (vgl. vorst. Ref.) sollte sie keinesfalls machen. (Biochem. Ztschr. 77. 53—54. 18/10. [8/7.] 1916.)
SPIEGEL.

Charles Crowther und Harold Raistrick, *Eine vergleichende Untersuchung der Proteine des Colostrums und der Milch der Kuh und ihrer Beziehungen zu Serumproteinen*. Die Ggw. eines Globulins in der Milch in kleiner Menge (isoliert 0,03%) wurde bewiesen. Sorgfältige Analysen nach der Methode VAN SLYKES zeigten, daß Caseinogen, Gesamt-Lactoglobulin und Lactalbumin scharf unterschiedene, in Milch und Colostrum aber in ihrer Zus. übereinstimmende Substanzen sind. Die Zus. ergab sich im Durchschnitt in % für:

	Caseinogen	Lactoglobulin	Lactalbumin
$\text{NH}_3\text{-N}$	10,25	7,57	7,93
Melanin-N	1,26	2,16	1,82
Gesamtbasen-N	26,62	25,23	26,72
Cystin-N	1,30	1,90	2,18
Arginin-N	9,31	10,79	7,56
Histidin-N	6,55	3,96	4,44
Lysin-N	9,46	8,58	12,54
Gesamt-N des Filtrats	62,31	64,10	62,49
Amino-N des Filtrats	55,44	62,97	59,84
Nichtamino-N des Filtrats	6,87	1,13	2,65

Eu- und Pseudolactoglobulin sind, soweit der Proteinteil ihrer Molekeln in Betracht kommt, identisch. Das Lactoglobulin von Colostrum und Milch ist dem

Serumglobulin des Rinderblutes sehr nahestehend, wahrscheinlich damit identisch. Dagegen ist das Milch- und Colostrumalbumin in der Zus. von Rinderblutalbumin sehr verschieden. (Biochem. Journ. 10. 434—52. Oktober [1/8.] 1916. Abt. f. Landwirtschaft der Univ. Leeds u. Inst. f. Forschung in tierischer Ernährung d. Landwirtschaftsschule in Cambridge.)
SPIEGEL.

H. C. Bradley und Joseph Taylor, *Studien über Autolyse. IV. Die Latenzperiode bei der Autolyse.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 25. 261; C. 1916. II. 1041.) LANE-CLAYPON u. SCHRYVER (Journ. of Physiol. 31. 169; C. 1904. II. 548) hatten gefunden, daß normale, frisch entnommene Tierleber erst nach einer „Latenzzeit“ von 4 Stdn. in Autolyse übergang. Jene Autoren nahmen an, daß in der normalen Leber kein freies proteolytisches Enzym existiere, und daß dieses erst nach Eintritt der Absterbeerscheinungen aus einem Zymogen entstehe. Die Latenzperiode entspreche also der Zeit des Überlebens.

Demgegenüber stellen Vf. folgendes fest. Die Zeit, die bis zum Erscheinen meßbarer Mengen von Aminosäuren erforderlich ist, ist länger, als die für das Anwachsen des nichtkoagulablen N nötige. Die Latenzperiode muß daher erklärt werden als die Lücke zwischen den ersten Stadien der Proteolyse und dem Auftreten der Endprodd. Bei Zusatz von S. in optimaler Konzentration wird diese Zeitspanne auf wenige Minuten reduziert, statt der sonst nötigen ca. 4 Stdn. Zugleich geschieht das Anwachsen des nichtkoagulablen N so schnell, daß hier überhaupt keine Latenzperiode erkennbar ist.

Wird der autolisierenden Leber Gelatine in geeigneter Menge zugesetzt, so wird die Latenzperiode im gleichen Maße abgekürzt, wie durch S. Dieser Fall beweist die Ggw. von aktivem, proteolytischem Ferment in neutralem oder amphoter reagierendem Leberbrei, noch bevor eine merkliche Menge S. gebildet ist. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, daß die Wrkg. der S. auf den Leberbrei, die ja mit derjenigen der Gelatine identisch ist, lediglich in einer Vermehrung des vom Ferment angreifbaren Substrats besteht.

Für die Annahme, daß die Aktivierung eines Ferments der erste und wichtigste Vorgang bei der Autolyse sei, bieten die Verss. der Vf. keinerlei Handhabe. Wenn das Ferment aber überhaupt aktiviert wird, so geschieht dies bei einer H-Ionenkonzentration, wie sie der lebenden Leber eigen ist. Auch spricht nichts für die Annahme von MORSE (Journ. of Biol. Chem. 24. 163; C. 1916. I. 1162), daß die ersten Stadien der Autolyse einen autokatalytischen Prozeß, die Aktivierung des Ferments durch B. von S., darstellen.

Sowohl die Länge der Latenzperiode, als die Geschwindigkeit der Proteolyse und das Endgleichgewicht werden durch die Menge des Substrats bedingt, das den in der Leberzelle normalerweise gegenwärtigen proteolytischen Fermenten zur Verfügung steht. (Journ. of Biol. Chem. 25. 363—75. Juli [13/5.] 1916. Madison. Lab. of Physiol. Chem. Univ. of Wisconsin.)
RIESSER.

J. Howard Mueller, *Der Einfluß der Autolyse auf Cholesterinester.* Weder im Blut, noch im Gemisch von Blut und Leber verschiedener Tiere bewirkte mehrtägige Autolyse eine Änderung im Verhältnis des freien zum gebundenen (veresterten) Cholesterin. Die Zahlen änderten sich selbst nach einmonatlicher Autolyse nicht wesentlich. Diese Ergebnisse stehen daher im Widerspruch zu den Angaben von SCHULTZ und von CYTRONBERG (Biochem. Ztschr. 42. 255; 45. 281; C. 1912. II. 1133. 1878), die eine erhebliche autolytische Spaltung der Cholesterinester bei der Autolyse gefunden hatten. (Journ. of Biol. Chem. 25. 561—65. Juli [26/5.] 1916. New York. Dep. of Pathol. of the College of Physicians and Surgeons, Columbia Univ.)
RIESSER.

Julius Hirsch, *Über die Oxydation von Alkohol durch die Leber von an Alkohol gewöhnten und nicht gewöhnten Tieren*. PRINGSHEIM (Biochem. Ztschr. 12. 143; C. 1908. II. 966) hat bei der Oxydation von A. im Organismus die hauptsächlichste Beteiligung der Leber angenommen und ihr auch die wesentliche Rolle bei der stärkeren Zerstörung des A. durch daran gewöhnte Tiere zugeschrieben. Die vorliegenden Verss. mit Leberbrei von gewöhnten und nicht gewöhnten Kaninchen gaben für ein stärkeres Zerstörungsvermögen durch das Organ jener keinen Anhalt. Der Brei zerstörte bei 37° u. Ggw. von O₂ in beiden Fällen etwa gleiche Mengen A. Kochen der Leber, sowie Ggw. von Fermentgiften (HgCl₂, KCN) hemmte die Wrkg. Es muß sich also um ein A. zerstörendes Ferment, eine *Alkoholoxydase*, handeln. Aus dem Preßsaft des Organs konnte durch Trocknen bei Zimmertemp. im Luftstrom ein wirksames Präparat gewonnen werden. — Methodik: Die Proben von Leberbrei wurden bei 37° mit gemessenen Mengen A. geschüttelt; dann wurde im Vakuum (App. vgl. im Original) der nicht zerstörte A. direkt in eine gemessene Menge $\frac{1}{30}$ -n. K₂Cr₂O₇-Lsg., mit H₂SO₄ versetzt, destilliert. Die Vorlage wurde dann verschlossen 1 Stunde im sd. Wasserbad erhitzt und das nichtreduzierte K₂Cr₂O₇ mit Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ ermittelt. (Biochem. Ztschr. 77. 129—45. 30/10. [18/7.] 1916. Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) SPIEGEL.

Robert B. Williams, *Die chemische Natur der „Vitamine“*. I. *Antineuritische Eigenschaften der Oxypyridine*. Es wurde eine Reihe von Oxypyridinderivaten auf ihre Fähigkeit untersucht, die durch Fütterung mit weißem Reis an Tauben erzeugte Polyneuritis zu heilen. Geprüft wurden: Nicotinsäure, Cinchomeronsäure, 6-Oxynicotinsäure, Chinolinsäure, Citrazinsäure, α -Oxypyridin, Glutazin, 2,4,6-Trioxypyridin und sein Anhydrid, Tetraoxypyridin und 2,3,4-Trioxypyridin. Von diesen gaben deutliche Heilwirkung α -Oxy-, 2,4,6-Trioxo- und 2,3,4-Trioxypyridin. Die auffällige Inkonzanz der Wrkg., die, besonders beim Aufbewahren der frischen Präparate, schon nach kurzer Zeit sich abschwächt oder verschwand, deutete darauf hin, daß diese Substanzen beim Stehen eine innere Umlagerung in eine tautomere, unwirksame Form erlitten.

In der Tat existieren diese Substanzen in der Enol- und Ketolform. Für das α -Oxypyridin konnte Vf. zeigen, daß es in 2 verschiedenen Krystallformen erhalten werden kann, eine in Nadeln und eine in Körnchen krystallisierende. Beide schmelzen scharf bei 106—107°. Keine der beiden Formen absorbiert Brom in der Kälte; es entspricht also keine von beiden der Enolform. Löst man sie jedoch in einem bekannten Überschuß von alkoh. NaOH, so wird in der Kälte eine Menge Brom absorbiert, die weit über die von der NaOH gebundene hinausgeht. In dieser Lsg. ist also das α -Oxypyridin in der Hauptsache in der Enolform vorhanden. Es scheint demnach 3 isomere Formen des α -Oxypyridins zu geben, von denen eine die Enolform, die zwei anderen aber Ketolformen darstellen.

Prüft man die 3 Formen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die experimentelle Neuritis der Tauben zu heilen, so erweist sich die in Nadeln krystallisierende Form als regelmäßig wirksam. In NaOH gel., ist die heilende Wrkg. ebenfalls vorhanden. Da jedoch in diesem Falle das α -Oxypyridin immerhin nur zum Teil in der Enolform vorliegt, wie die Menge des aufgenommenen Br erweist, so kann die heilende Wrkg. vielleicht auch hier auf der Nichtenolform beruhen.

Endlich erweist sich die in Körnchen krystallisierende Form als völlig unwirksam. Der Organismus der kranken Tiere vermag also nicht die Umwandlung in die wirksame isomere Form durchzuführen.

Ganz ähnliche Verhältnisse hat die Unters. von β - und γ -Oxypyridin und γ -Lutidin ergeben.

Die Unbeständigkeit der in den Nahrungsmitteln enthaltenen „Vitamine“ be-

ruht vielleicht auf ähnlichen Isomerieerscheinungen. (Journ. of Biol. Chem. 25. 437—45. Juli [8/5.] 1916. Washington. Unit. States Dep. of Agricult. Bureau of Chem.)
RIESSER.

Ginsaburo Totani, *Fütterungsversuche mit einer Kost, in der Tyrosin auf ein Mindestmaß herabgesetzt ist.* Es war beabsichtigt zu prüfen, ob Tyrosin in der Nahrung durch die entsprechende Ketosäure ersetzt werden kann. Zu diesem Zwecke sollte tyrosinfreies Caseinogen die Grundlage bilden. Vollständige Befreiung der Prodd. der Hydrolyse von Caseinogen vom Tyrosin gelang zwar nicht. Nach möglichst weitgehender, die sicher nur minimale Mengen davon zurückließ, zeigte sich aber, daß der Nährwert des Aminosäuregemisches anscheinend unvermindert war, wenigstens für Ratten. Bei diesen zeigte sich ferner eine große Vermehrung des Nährwertes von Gelatine, die für sich schlecht verdaut und resorbiert wird, durch vorherige Hydrolyse. Die mehrfach festgestellte Möglichkeit, das Protein einer Kost durch hydrolysierte Gelatine mit Zusatz gewisser Aminosäuren vollkommen zu ersetzen, wurde bestätigt, und zwar scheint der Zusatz von *Tryptophan* allein zu genügen, um den Hydrolyseprodd. reiner Gelatine diese Vollwertigkeit für die Ernährung von Tieren zu geben. (Biochem. Journ. 10. 382—98. Okt. [25/7.] 1916. Cambridge. Biochem. Lab.)
SPIEGEL.

Chuai Asayama, *Fütterungsversuche mit Kynurensäure.* Wenn in der Nahrung von Ratten das *Tryptophan* fehlt, und dadurch ein Verfall der Tiere bedingt wird, ändert auch der Zusatz von Kynurensäure den Gang der Erscheinungen nicht. Das Chinolinderivat des Tryptophans vermag also dieses in der Nahrung nicht zu ersetzen. (Biochem. Journ. 10. 466—72. Oktober. [29/8.] 1916. Cambridge. Biochem. Lab.)
SPIEGEL.

Wilhelm Völtz, *Über die Verwertung der Hefe als Nahrungsmittel für Mensch und Tier.* Übersicht über die Zusammensetzung der Hefe u. die Ausnutzbarkeit ihrer Nährstoffe, sowie kurze Angaben über die Massenerzeugung von Mineralhefe (vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 39. 54; C. 1916. 1. 1187). (Die Naturwissenschaften 4. 705—10. 24/11. 1916. Berlin.)
SPIEGEL.

Jacques Loeb und W. F. Ewald, *Chemische Erregung der Nerven.* Während einfache Ammoniumsalze nicht imstande sind, den Nerv chemisch zu erregen und Muskelzuckungen zu erzeugen, erweist sich das Tetraäthylammoniumchlorid als sehr wirksam in dieser Richtung. Es unterscheidet sich in seiner Wirksamkeit als Nerverreger kaum von NaCl, NaOH und Na-Citrat, so daß in diesem Falle das Kation als ausschlaggebend für die Wrkg. erscheint. Dem entspricht auch der Befund, daß zur Hemmung der stimulierenden Wrkg. des Kations $N(C_2H_5)_4$ eine ebenso hohe Konzentration von $CaCl_2$ erforderlich ist, wie zur Hemmung der Wrkg. von Na-Citrat. In beiden Fällen ist die Fähigkeit der Nerverregung von einer normalen Höhe der Erregbarkeit des Nerven abhängig. Ist diese auch nur um ein geringes erniedrigt, durch Einlegen des Nerven für 2 Stdn. in isotonische Zuckerlsg., so wird sowohl $N(C_2H_5)_4Cl$ als Na-Citrat unwirksam. Stellt man durch Behandeln mit NaCl die ursprüngliche Erregbarkeit wieder her, so werden auch die beiden Salze erneut wirksam.

Der Zusatz von Ca zu einer Lsg. von $N(C_2H_5)_4Cl$ oder Na-Citrat, in einer Konzentration, welche die Erregung durch diese Salze aufhebt, setzt die elektrische Erregbarkeit des Nerven nicht herab. Es kann weiterhin gezeigt werden, daß eine zur völligen Hemmung der stimulierenden Salzwirkg. nicht ausreichende Ca-Menge die Latenzperiode der Erregung erheblich verlängert. Dies spricht für die An-

nahme, daß die hemmende Wrkg. des Ca in einer Verzögerung des Eindringens dieser Salze in den Nerv besteht.

Als Erklärung für die erregende Wrkg. der Salze auf den Nerv wird die Annahme diskutiert, daß infolge verschiedener schnellen Eindringens an verschiedenen Stellen des Nerven eine Potentialdifferenz zwischen den Orten verschiedener Salzkonzentration entstehe, die zu galvanischen, erregenden Strömen Anlaß gibt. (Journ. of Biol. Chem. 25. 377—90. Juli [12/5.] 1916. Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

RIESSER.

S. Metalnikow, *Über die intracelluläre Verdauung bei den Protozoen. (Der Kreislauf der Verdauungsvakuolen.)* Die Vakuolen bilden sich am Ende des Pharynx der Infusorien und kreisen dann im Protoplasma, und zwar, wie Vf. früher (Arch. de Zool. expér. [5] 9.) gezeigt hat, um so länger, je mehr Nährmaterial sie enthalten. Dieser Faktor, d. h. die Art des zugeführten Materials, ist auch für die B. neuer Vakuolen mit maßgebend. Auf beides, B. und Wanderung, wirken ferner die äußere Umgebung, also die Gesamtheit der äußeren Reize, die im gegebenen Zeitpunkt auf den Infusorienkörper einwirken, und ein gewisser innerer Faktor, der innere Zustand des Infusorium selbst. Über diesen läßt sich im wesentlichen sagen, daß er beständigem Wechsel unterworfen ist. (Ann. Inst. Pasteur 30. 427 bis 445. 2 Tafeln. September 1916. Petrograd. Biolog. Lab.)

SPIEGEL.

David Burns und John Boyd Orr, *Der Einfluß der Fleischnahrung auf das Harnkreatinin.* An gesunden Männern im dritten bis vierten Jahrzehnt steigerte die Zugabe von Fleisch zur Nahrung die Ausscheidung des Kreatinins im Harn, während zugleich im allgemeinen auch Kreatin auftrat. Der Grad dieser Vermehrung ist aber nicht proportional der gegebenen Fleischmenge, auch nach gekochtem Fleisch, obwohl dessen Kreatiningehalt sich beim Kochen steigert, nicht immer höher, als nach rohem. Wurde reines Kreatin per os gegeben, so wurde es nur in geringer Menge als solches ausgeschieden; die Ausscheidung von Kreatinin wurde dadurch nicht merklich verändert. (Biochem. Journ. 10. 495—503. Oktober. [17/8.] 1916. Glasgow. Abt. f. Physiol. d. Univ.)

SPIEGEL.

Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XI. Die Rolle des Calciums bei der Regulierung der Blutzuckermenge.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 22. 499; C. 1916. I. 24.) Subcutane Zufuhr von Ca-Lactat oder CaCl₂ führte bei Kaninchen zu keiner merklichen Vermehrung der Blutzuckermenge.

Injiziert man zuerst Ca-Salz, sodann, nach Ablauf einer gewissen Zeit, Adrenalin, so ändert sich der Charakter der normalen Zeitkurve der Adrenalinhyperglykämie in der Mehrzahl der Fälle, indem das Maximum früher auftritt, und die Zuckerausscheidung im Harn wächst stets. Das Zeitintervall zwischen Ca-Salzinjektion und Adrenalininjektion, sowie die Menge des angewandten Ca-Salzes sind für den Grad der Abweichung der Blutzuckerkurve maßgebend. Am deutlichsten ist die Wrkg., wenn 10 ccm 1—3%ig. Ca-Lactatslg. 2 Stunden vor der Adrenalinzufuhr injiziert werden.

Versuche mit tertiärem Na-Phosphat als Ca-fällendem Mittel führten bei subcutaner oder intravenöser Zufuhr, wenn auch nicht regelmäßig, ein merkliches Absinken des Blutzuckergehaltes herbei. Dagegen ergab die subcutane Injektion von Na-Oxalat einen Anstieg des Blutzuckergehaltes in den ersten 2—3 Stunden, mit einem in den folgenden Stunden auftretenden erheblichen Abfall; im Harn trat in mehreren Fällen Zucker auf. Bei vorheriger Injektion von tertiärem Na-Phosphat ist die durch Adrenalin erzeugte Hyperglykämie, besonders bei mehr als 2—3-stünd. Injektionsintervall, geringer als normal, und auch die Gesamtmenge des

im Urin ausgeschiedenen Zuckers meist herabgesetzt; die Gesamtdauer der Hyperglykämie erscheint in diesen Verss. ebenfalls verkürzt. (Journ. of Biol. Chem. 25. 447—61. Juli. [17/5.] 1916. New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem. YALE Univ.)
RIESSER.

Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XII. Der Einfluß von Natriumcarbonat auf den Blutzuckergehalt und auf die Adrenalinhyperglykämie und -glucosurie.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Nach intravenöser Zufuhr von Natriumcarbonat tritt in der Mehrzahl der Fälle beim Kaninchen eine kurze Zeit dauernde Herabsetzung des Blutzuckergehaltes auf, die auf die Störung des normalen Säure-Basegleichgewichts zurückgeführt wird. Die durch Adrenalininjektion hervorgerufene Hyperglykämie und Glycosurie wird durch vorangehende Natriumcarbonatinjektion merklich herabgesetzt. (Journ. of Biol. Chem. 25. 463—69. Juli. [17/5.] 1916. New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem. YALE Univ.)
RIESSER.

Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XIII. Der Einfluß von Magnesiumsalzen auf den Blutzuckergehalt und auf die Adrenalinhyperglykämie und -glucosurie.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Kleine Dosen von Mg-Lactat (10 bis 20 ccm einer 3%/ig. Lsg.) bewirken an normalen Kaninchen bei subcutaner Injektion keine Änderung des Blutzuckergehaltes. Läßt man der Injektion des Mg-Salzes eine solche von Adrenalin in geeignetem Zeitabstande folgen, so ist das Ergebnis ein ähnliches wie bei Anwendung von Ca-Lactat: die Hyperglykämie ist etwas abgekürzt, die Menge des Harnzuckers ist vermehrt. Magnesiumsulfat, in Dosen von 15—20 ccm 2-n. Lsg., die noch keine Narkose machen, subcutan injiziert, führt deutliche Vermehrung des Blutzuckers bei normalen Kaninchen, aber keine Glucosurie herbei. Bewirkt man jedoch durch Dosen von 25—30 ccm volle Narkose, so tritt eine mehrere Stunden anhaltende Hyperglykämie auf zugleich mit geringer Zuckerausscheidung im Harn. Auf die Adrenalinhyperglykämie und -glucosurie hatten jedoch selbst diese höheren Dosen von Mg-Sulfat keinen Einfluß. Wird nach eingetretener Mg-Narkose beim normalen Tier CaCl₂ intravenös gegeben, so hört zugleich mit der Narkose auch die Hyperglykämie auf. (Journ. of Biol. Chem. 25. 471—78. Juli. [17/5.] 1916. New Haven. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem. YALE Univ.)
RIESSER.

R. A. Kocher, *Der Mechanismus der sparenden Wirkung der Kohlenhydrate auf den Eiweißumsatz.* Durch eine Reihe von Arbeiten ist festgestellt, daß Milchsäure, sowie Brenztraubensäure bei Ggw. von Ammoniumsalzen im tierischen Organismus in Aminosäuren übergehen können. Hierin könnte die Erklärung dafür gegeben sein, daß Kohlenhydratzufuhr das Körpereiwweiß vor dem Zerfall bewahren kann, daß sie Eiweiß-sparend wirkt. Um diese Anschauung zu prüfen, gab Vf. hungernden Hunden abwechselnd Rohrzucker, Milchsäure und Brenztraubensäure per os. Es ergab sich, daß die N-Ausscheidung durch Milchsäure in ebenso hohem Grade verringert wurde wie durch Rohrzucker. Brenztraubensäure wirkt in gleicher Weise aber nicht ganz so kräftig wie Milchsäure.

Diese Ergebnisse werden dahin gedeutet, daß die Eiweiß sparende Wrkg. des Zuckers durch seine Spaltung in Milchsäure bedingt ist, die ihrerseits, durch Übergang in Alanin, den Wiederaufbau von Eiweiß ermöglicht. (Journ. of Biol. Chem. 25. 571—76. Juli. [4/5.] 1916. San Francisco. The GEORGE WILLIAMS HOOPER Foundation for Med. Res., Univ. of California Med. School.)
RIESSER.

R. J. Anderson, *Die Verwertung des Inosits beim Hunde.* Nach Verfütterung von Inosit an Hunde trat keine Steigerung des respiratorischen Stoffwechsels zutage.

Im Urin fanden sich nur äußerst geringe Mengen, in den Faeces dagegen bis zu 77% des verfütterten Inosits wieder. Die Substanz wird also vom Hunde nicht im geringsten verwertet und im wesentlichen unverändert durch den Darm ausgeschieden. (Journ. of Biol. Chem. 25. 391—97. Juli. [6/5.] 1916. Geneva. Chem. Lab. of the New York. Agricultur. Experim. Station u. London. Inst. of Physiol. Univ. College.)

RIESSER.

R. J. Anderson und A. W. Bosworth, *Die Verwertung des Inosits im tierischen Organismus. Die Wirkung des Inosits auf den Stoffwechsel des Menschen.* (Vgl. vorst. Ref.) Stoffwechselferss. am Menschen nach Verabreichung von Inosit ergaben folgendes. Bei einer Aufnahme von 0,5 g Inosit pro kg Körpergewicht und Tag trat zunächst mäßiger Durchfall auf; nach einigen Tagen wurden die Stühle indessen wieder fest und normal. Abgesehen von einer Vermehrung der Kreatininausscheidung in der Nachperiode, für die vorläufig keine Erklärung gegeben werden kann, konnte keine irgendwie bemerkenswerte Änderung des Stoffwechsels nach Inositaufnahme festgestellt werden. Etwa 9% des per os aufgenommenen Inosits wurden unverändert im Urin ausgeschieden; in den Faeces wurde keine Spur gefunden. In welcher Weise die verschwundenen 91% des Inosits verwertet werden, ließ sich bisher nicht feststellen. (Journ. of Biol. Chem. 25. 399—407. Juli [6/5.] 1916. Geneva. Chem. Lab. of the New York Agricult. Experim. Station.)

RIESSER.

Johannes Biberfeld, *Zur Kenntnis der Morphingewöhnung.* II. Mitteilung. *Über die Spezifität der Morphingewöhnung.* (I. Mitteilung: vgl. Biochem. Ztschr. 70. 158; C. 1915. II. 480.) Ausgehend von der Hypothese, daß die Morphingewöhnung auf B. von Stoffen beruhen könne, die auf die zentralen Wirkungsstellen umgekehrt wirken, wurde geprüft, ob die dabei vorauszusehende Spezifität besteht. Dies ist der Fall. *Scopolamin*, *Diacetylmorphin* (Heroin), *Cocain*, *Veronal* wirkten bei an große Mengen Morphin gewöhnten Hunden wie bei normalen, das letzte eher stärker. Für *Scopolamin* bewirkte Morphin beim gewöhnlichen Hunde keine Potenzierung. — Ferner wurde versucht, ob Darreichung von *Lipoiden* den Verlauf der Morphingewöhnung irgendwie beeinflußt. Dies war bei Verfütterung von Cholesterin nicht der Fall. — Übertragbare „Immunsbstanzen“ waren im Blute der gewöhnten Tiere wenigstens nicht konstant nachzuweisen. — Schließlich wurde geprüft, wie lange die Toleranz gegen die hohen Gaben nach Aussetzen der Injektionen erhalten bleibt. Nach Pausen von ca. 10 Tagen reagiert das Großhirn gewöhnter Tiere wieder auf Morphin; doch schien die Wrkg. abgeschwächt, und trat schon nach wenigen Injektionen wieder volle Toleranz ein; es war also ein gewissermaßen latenter Gewöhnungszustand noch vorhanden. Abstinenzerscheinungen wurden an den Hunden während der Pausen nicht beobachtet. (Biochem. Ztschr. 77. 283—97. 10/11. [31/7.] 1916. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Thomas Hugh Milroy, *Die Wirkung von Hypochloriten und verwandten Substanzen auf Proteine und ihr Verhalten bei Injektion.* (Vgl. DAKIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 150; C. 1915. II. 1020.) Während selbst schwache Lsgg. von freier HClO_2 Albumine fällen, haben die Lsgg. der gebräuchlichen Hypochlorite diese Wrkg. nicht. Bei Körpertemp. bewirken sie aber schnelle Zers. des Eiweißes unter Freiwerden von N_2 und Aufspaltung der *Aminosäuren* in Aldehyde oder Ketone mit 1 C weniger, als die SS. hatten. Der Grad der Umsetzung ist bei allen Hypochloriten ziemlich gleich, die vorliegenden Verss. wurden hauptsächlich mit dem Mg-Salz angestellt. Zur Darst. des $\text{Mg}(\text{ClO})_2$ wurde das Destillat aus Mischung von 10 g Bleichpulver, 300 ccm W. und 15—20 g H_2BO_3 im Überschuß

von frisch gefälltem u. gewaschenem $Mg(OH)_2$ unter Eiskühlung aufgefangen. Die erhaltenen Lsgg. sind mindestens 1 Monat lang völlig beständig.

Der zeitliche Verlauf des Verschwindens von wirksamem Cl bei Einw. auf Blutserum wurde für verschiedene Konzentrationen untersucht und durch Kurven wiedergegeben. $Mg(ClO)_2$ und „Eusol“ zeigen im wesentlichen übereinstimmende Kurven. Viel langsamer u. in zeitlich abweichender Weise fällt das wirksame Cl bei Verwendung von „Chloramin-T“, *Na-p-Toluolsulfochloramid*. Auf die einfachen *Aminosäuren* wirken Hypochlorite weit schneller, als auf Serum, sehr schwer hingegen auf Aminosäuren mit einer sauren Gruppe am N, wie *Hippursäure*. Chloramin-T wirkt in der gleichen Reihenfolge auf diese Substanzen, stets aber schwächer, so daß es mit Hippursäure selbst bei längerem Erwärmen keinen Verlust an wirksamem Cl erleidet. Wenn die Keimtötungsfähigkeit eine Funktion des wirksamen Cl ist, wäre danach das Chloramin für die Behandlung infizierter Wunden dann zu empfehlen, wenn eine längere Erhaltung des wirksamen Cl erwünscht ist, bei längeren Pausen im Verbandwechsel, Hypochlorit aber bei der ersten Desinfektion.

Mit Rücksicht auf eine Möglichkeit, die Verbb. intravenös zu verwenden, wurde ihr Verhalten dabei an Kaninchen, Katzen u. einem Hunde geprüft. Dabei wurden von Hypochloriten $Mg(ClO)_2$, die DAKINSche Lsg. (l. c.) und „Eusol“ verwendet; die beiden ersten werden etwas besser vertragen, als das letzte. Bei Konzentrationen des wirksamen Cl im Blute, die 1:2000 nicht wesentlich übersteigen, zuweilen noch bei 1:1000 und etwas mehr tritt völlige Erholung ein. Nach jeder Injektion sind die Atemzüge beschleunigt u., wenigstens bei $Mg(ClO)_2$, verflacht, Eusol verursacht in Konzentrationen von 0,35 an unregelmäßige Atembewegungen. Selbst nach Zusatz in solcher Menge, daß die Konzentration im Blute auf 1:600 steigen sollte, ist $\frac{1}{2}$ Stde. nach der Injektion darin kein Hypochlorit oder aktives Cl nachzuweisen. *Adrenalin*, kurz nach der Injektion des Hypochlorits gegeben, läßt die gewohnte Blutdrucksteigerung vermissen, vielleicht durch Einw. des lackfarbenen gewordenen Blutes. Sobald die Cl-Konzentration 1:2000 erreichte, war das Blutplasma nach dem Zentrifugieren tiefrot mit dem Spektrum des Oxyhämoglobins. Die Gerinnbarkeit des Blutes war vermindert. Der Harn war stets vermehrt und meist rot infolge Ggw. von freiem Oxyhämoglobin. — Chloramin-T wirkt leichter, herabsetzend, auf den Blutdruck. Nach Injektionen von 10–20 ccm 0,5%ig. Lsg. bleibt die Herabsetzung dauernd, und treten zugleich verlangsamte Atembewegungen, auch kurze Atemstillstandsperioden, auf. Man soll deshalb mit der Konzentration des Cl im Blute nicht über 1:2000 hinausgehen. Dabei tritt keine Hämolyse ein, keine Beeinträchtigung der Blutgerinnbarkeit oder der Wrkg. von Adrenalin. Das Blut gibt aber keine Rk. auf aktives Cl. Daher ist selbst eine zeitweise Erreichung der keimtötenden Konzentration von aktivem Cl, nach DAKIN und seinen Mitarbeitern in Ggw. von 50% Serum 1:2000, auch vom Chloramin ohne gefährliche Kreislauf- und Atmungsstörungen nicht zu erwarten. Doch kann intravenöse Einführung von Hypochloriten und den verwandten Substanzen bei septischen Verhältnissen möglicherweise doch nützlich sein, da die nachgewiesene Einw. auf Eiweiß u. die meisten seiner Aminoabkömmlinge eine solche auch gegenüber den Prodd. der Bakterientätigkeit wahrscheinlich macht. (Biochem. Journ. 10. 453–65. Oktober [17/8.] 1916. Belfast. Queen's Univ.)

SPIEGEL.

Frederic Fenger, *Die Zusammensetzung und physiologische Wirksamkeit der Hypophyse*. II. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 23. 283; C. 1915. II. 717.) Die Hypophysen von 2–4 Monate alten Kälbern unterscheiden sich hinsichtlich ihrer allgemeinen chemischen Zus. nicht wesentlich von denen erwachsener Tiere; nur

der Gehalt an Phosphorsäure ist sowohl im hinteren, wie im vorderen Lappen der Drüse ein wenig höher.

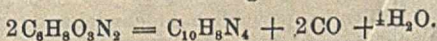
Die physiologische Wirksamkeit des Hinterlappens auf den überlebenden Meerschweinchenuterus ist im Wachstumsalter um ein geringes stärker als nach Abschluß des Wachstums.

Das den Uterus erregende, wirksame Prinzip kann aus den Hinterlappen leicht mittels W. und ebenso mittels neutralen oder angesäuerten Methylalkohols oder A. extrahiert werden. Die mittels angesäuerten Methylalkohols hergestellten Extrakte sind mehr als zweimal so wirksam als die wss. Extrakte und etwas wirksamer als reines, kristallisiertes β -Imidazoläthylaminchlorhydrat. (Journ. of Biol. Chem. 25. 417—22. Juli [5/5.] 1916. Chicago. Res. Lab. in Organotherapeutics of ARMOUR and Co.) RIESSER.

Martin Jacoby, *Studien zur allgemeinen Vergiftungslehre. IV. Über die Natur der Serums-substanzen, welche die Fermentbildung fördern.* (III. Mitteilung vergl. S. 23.) Die Wirksamkeit der in A. l. Fraktion des Blutserums bzgl. Begünstigung der bakteriellen *Harnstoffspaltung* ist an eine Substanz geknüpft, die auch in W. l., dagegen in Ä., PAe. und Aceton unl. ist. (Biochem. Ztschr. 77. 402—4. 10/11. [25/8.] 1916. Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) SPIEGEL.

Martin Jacoby, *Studien zur allgemeinen Vergiftungslehre. V. Über die Reizwirkung des Traubenzuckers auf die Fermentbildung.* Die in der IV. Mitteilung (vgl. vorst. Ref.) wiedergegebenen Feststellungen legten die Prüfung nahe, ob Traubenzucker die erwähnte Reizwirkung besitze. In der Tat steigern schon sehr kleine Mengen davon die bakterielle *Harnstoffzersetzung* in außerordentlichem Grade. Gegenüber Sojaurease besteht diese Wrkg. nicht, es handelt sich also ausschließlich um Einfluß auf die B. des Ferments. Dadurch wird eine Reihe bekannter Tatsachen, wie die besondere Verwertbarkeit der Kohlenhydrate für das Zellwachstum und die Empfänglichkeit der Diabetiker für Infektionen, in neues Licht gerückt. (Biochem. Ztschr. 77. 405—7. 10/11. [25/8.] 1916. Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) SPIEGEL.

George Barger und Henry Drysdale Dakin, *Mitteilung über einige Versuche mit Glyoxalinderivaten.* I. Verhalten von Glyoxalinformaldehyd im Organismus des Hundes. *Glyoxalinformaldehyd*, subcutan verabreicht, geht in *Glyoxalincarbonsäure* über, aber nur in geringer Menge; Urocaninsäure wurde nicht gefunden. — II. Kondensation von Glyoxalinformaldehyd mit Malonsäure. Wie erwartet, entstand, schon bei Erwärmen der genannten Substanzen auf dem Wasserbade, *Glyoxalinmethylidenmalonsäure*, $(C_6H_8N_2) \cdot CH: C(O_2H)_2$, Prismen, F. 214° mit Zers. und reichlicher Entw. von Gas, wl. in W. od. Essigsäure, swl. in A. oder Ä., starke zweibasische S., die ein gut kristallisierendes, wl. Nitrat liefert und $KMnO_4$ in alkal. wie in saurer Lsg. entfärbt. Alle Bestimmungen, daraus durch Abspaltung von CO_2 *Urocaninsäure*, $(C_8H_8N_2) \cdot CH: CH \cdot CO_2H$, zu gewinnen, schlugen fehl, auch wenn CO_2 abgespalten wurde. — III. Einwirkung von H_2SO_4 auf α -Hydroxy- β -glyoxalinpropionsäure sollte unter Abspaltung von CO und W. zum *Glyoxalinacetaldehyd* führen. Diese Rk. scheidet in der Tat primär stattzufinden, da mit S. von 85—90% CO glatt abgespalten wird; aber der erwartete Aldehyd spaltet weiter W. ab und kondensiert sich dann zu 2 Molekeln, so daß die gesamte Rk. nach der Gleichung verläuft:



Die Base $C_{10}H_8N_4$ kristallisiert aus W. oder ver A. mit $1H_2O$, das sie erst

im Vakuum über P_2O_5 bei 100° verliert, in rhombischen Tafeln oder bis 1 cm langen Blättchen. Sintert, ohne zu schm., bei 150° ; plötzlich in ein auf 160° erhitztes Bad getaucht, schmilzt sie, wird aber allmählich wieder fest unter B. der wasserfreien Substanz vom F. 235—238°. Sublimiert im Hochvakuum bei 260° . Krystallisation der wasserfreien Substanz, die an Luft schnell etwas mehr als $1H_2O$ aufnimmt, aus wasserfreien Mitteln gelang nicht. In HCl oder Essigsäure ll. Nitrat swl., gut aus W. krystallisierend; Pikrat in b. W. kaum l. Die Verb. hat nur sehr geringe steigernde Wrkg. auf den Blutdruck. — Durch Erhitzen von Hydroxyglyoxalpropionsäure mit BaO auf 205° konnte weder die vorige, noch die von FRÄNKEL (Monatshefte f. Chemie 24. 229; C. 1903. II. 55) beschriebene Substanz erhalten werden. Mit sirupöser H_3PO_4 tritt erst bei 220 — 240° Rk. unter Abgabe von nur einer Molekel CO und intensiver Fluorescenz ein. Es entsteht ein Gemisch von 2 Substanzen, einer in k. W. wl., in A. ll., die fluoresciert, und einer, den Hauptanteil bildenden, ll. in W., unl. in A. Die letzte wird durch Erhitzen mit 85%ig. H_2SO_4 auf 180° in die Base $C_{10}H_8N_4$ verwandelt. Ähnlich, wie H_3PO_4 , wirkt auch konz. HCl bei 235° . (Biochem. Journ. 10. 376—81. Oktober. [7/8.] 1916. Abt. f. Biochemie u. Pharmak. d. Medical Research Committee.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Rhein, *Ein einfaches Verfahren zum sterilen Trocknen von Agarplatten.* Die Schale mit der Agarschicht wird offen, Schicht nach oben, auf eine ebensolche Schale mit festem $CaCl_2$ gestellt, so daß beide Schalen zusammen einen geschlossenen Hohlraum bilden. Je nach Frische des $CaCl_2$ ist die Trocknung in 10—15 Min. beendet. Eine Ladung $CaCl_2$ kann nacheinander zur Trocknung von ca. 15 Agarplatten dienen und wird dann durch Erhitzen in feuerfester Schale regeneriert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 78. 557—60. 18/11. 1916. Posen. Kgl. Hygien. Inst. u. bakt. Abt. d. hygien.-chem. Untersuchungsstelle beim Sanitätsamt V. Armeekorps.) SPIEGEL.

Wilhelm Stern, *Studien zur Differenzierung der Bakterien der Coli-Typhusgruppe mittels gefärbter, flüssiger Nährböden.* Beiträge zur Biologie der Bakteriengruppe Paratyphus B-Enteritidis. Als neuen Nährboden stellte Vf. unter Benutzung des Exposchen Prinzips Fuchsinbouillon her, eine mit LIEBIGSchem Fleischextrakt hergestellte Nährbouillon, zu der man noch Fuchsin, Na_2SO_3 , und verschiedene Kohlenhydrate zufügt, und die man eventuell mit einer Chrysoidinlsg. überfärbt. Die klare gelbe Fl. wird zwar beim Erwärmen rot, verliert diese Farbe aber wieder beim Abkühlen. Der Nährboden hat den Vorzug, daß er leicht und wohlfeil hergestellt werden kann. Als Indicator zeigt er im Vergleich mit Lackmusbouillon und Lackmusroselsg. die mit Zuckerspaltung einhergehende Entw. von Säure ebenso gut an, die Zuckerspaltung an sich aber dadurch vollkommener u. schärfer, daß er auch die dehydartigen Spaltungsprodd. zur Anzeige bringt. Einen weiteren Vorzug bildet die Möglichkeit der Differenzierung von Paratyphus B- u. GÄRTNERschen Bacillen von den übrigen Gliedern der Coli-Typhusgruppe, wenn man der Fuchsinbouillon stat. Zuckern Glycerin zusetzt. Dieses wird von den ersten weit stärker gespalten; dabei wird aber nicht mehr S. gebildet, als z. B. von Colibakterien. Die Lackmusnrböden lassen daher den Unterschied nicht erkennen, wohl aber die Fuchsinnrböden, da die Stoffwechselprodd. des Glycerins mit Paratyphus B- oder GÄRTNERschen Bacillen hauptsächlich Aldehydcharakter zeigen. Im übrigen enthält die Arbeit Beobachtungen über das Verhalten verschiedener Arten der Typhus-Coligruppe zu dem neuen Nährboden bei Ggw. der verschiedenen Zucker.