Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I. **Nr. 3.** **21. Januar.**
(Wiss. Teil.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Eugen Nickel, *Einiges über die Rolle des Zufalles bei chemischen Erfindungen und Entdeckungen.* Die Bedeutung unerwarteter Versuchsergebnisse für die Förderung chemischer Wissenschaft u. Technik wird an Beispielen aller Zeiten gezeigt. (Pharm. Ztg. **64**. 733—34. 15/11. 743—44. 19/11. 751—52. 22/11. 1919. Zoppot.) MANZ.

L. Krauss, *Emil Fischer* †. Nachruf. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **59**. 504. 1/8. 515—16. 5/8. 1919.) MANZ.

Max Sembritzki. Nachruf für den langjährigen technischen Direktor der Papierfabrik Schlöglmühl MAX SEMBRITZKI. (Wchbl. f. Papierfabr. **50**. 2536. 4/10. 1919.) SCHWALBE.

Dem Andenken *Alfred Schneiders.* Nachruf. (Pharm. Zentralhalle **60**. 529 bis 531. 13/11. 1919.) MANZ.

Harry Schmidt, *Notiz über eine besondere Klasse von Determinanten und ihre Anwendung bei Stabilitätsstudien an Atommodellen.* Vf. entwickelt einen Determinantensatz, den er bei Unters. der Elektroneringe des THOMSONschen Atommodelles verwendet. (Physikal. Ztschr. **20**. 446—48. [1/10. [Mai.] 1919. Hamburg, Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Harry Schmidt, *Gleichgewichts- und Stabilitätsstudien am Haasschen Modell des positiven Kernes der Atome.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. HAAS, Physik. Ztschr. **18**. 400; C. **1917**. II. 586; s. auch vorst. Ref.) Um für die einzelnen Elemente zu spezielleren Kernkonstitutionsbildern zu kommen, wurde eine eingehendere Unters. der Möglichkeit u. Stabilität von Gleichgewichtsguständen ruhender u. rotierender Elektronengruppen im THOMSONschen Atombild durchgeführt. Die Ermittlung der Gleichgewichtszustände geschah auf Grund der Forderung, daß die potentielle Energie der gesamten Konfiguration ein Extremum werden muß. Bei der Durchführung der Rechnungen wurde mit großem Nutzen Gebrauch von dem in der vorangehenden Mitteilung mitgeteilten Determinantensatz gemacht. Sämtliche vom Vf. aufgezählten Grundformen von Elektronenanordnungen liefern im allgemeinen eine große Anzahl möglicher Gleichgewichtslagen. Die Struktur der Gruppierungen ist um so sperriger, je geringer die Ladung der positiven Kugel ist, und für jede Form der Anordnung lassen sich die Mindestwerte dieser Kugelladung berechnen, welche zur Ermöglichung einer Gleichgewichtslage erforderlich sind. Die große Fülle der an sich möglichen Gleichgewichtslagen wird aber sehr reduziert, wenn man die Stabilität der Gleichgewichtszustände als weitere Forderung hinzutreten läßt. Es ergibt sich, daß falls überhaupt die Möglichkeit stabiler Anordnungen von größeren Elektronenzahlen im Sinne der HAASschen Kerntheorie besteht, diese nur in Form mehrfacher, ebener Ringe von verschiedenen Elektronenzahlen oder aber von solchen räumlichen Anordnungen in Frage kommen kann, bei denen sich mehrere einfache Ringe von verschiedenen Elektronenzahlen in parallelen Ebenen symmetrisch um eine durch den Kugelmittelpunkt laufende Achse angeordnet befinden. (Physikal. Ztschr. **20**. 448—50. 1/10. [4/6.] Hamburg, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

O. Hinsberg, *Über Valenzzentren. IV.* (III. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **96**. 166.) Vf. bringt noch einige Betrachtungen über seine früher entwickelte Theorie

der mehrfachen Valenzzentren und setzt dieselbe in Zusammenhang mit der Betrachtungsweise von Bohr. Vf. versucht, mit Hilfe seiner Theorie die zusammenfassende Erklärung einer Reihe von Erscheinungen, welche bisher isoliert dastanden. 1. Diskontinuitäten im periodischen System. Das rapide Abfallen des F. und Kp. beim fünften Glied der Reihe erklärt sich aus dem Auftreten eines neuen, zweiten Valenzzentrums im Atom der Elemente der Gruppen 5—7. — 2. Die empirisch aufgefundene Regel, nach der bei vielen Elementen die Zahl 8 als Summe der positiven und negativen Valenzen auftritt, erklärt sich dadurch, daß die Elemente der Gruppen 5—7 Sauerstoff gegenüber die Gesamtvalenzzahl, Wasserstoff gegenüber die Differentialvalenz betätigen. — 3. Das Auftreten der nullwertigen Elemente am Ende der Reihen 1, 2, 4 und 6 erscheint als Fortsetzung des Valenzausgleichs der beiden Kerne, wie er bei den Gruppen 5—7 erfolgt. In ähnlicher Weise erklärt Vf. die Fähigkeit vieler Elemente der Gruppen 6 und 7 zur B. von Anionen, die B. der Oniumverbb., die Ringäquivalenz des zweikernigen S-Atoms und der Gruppe CH—CH, d. h. die große Ähnlichkeit von Thiophen und Bzl., die bei den organischen Schwefelverbb. beobachteten Isomerien und die Molekulargröße der Metalloide. Das hier Vorgebrachte gilt im allgemeinen nur für die Reihen 1, 2, 4 und 6 des periodischen Systems; die Reihen 3, 5 und 7 zeigen eine andere Art der Anordnung, bezw. Wertigkeit der Valenzzentren. Vf. hat früher für die dritte und für die fünfte Reihe ein maximal sechswertiges Valenzzentrum angenommen, welchem sich ein maximal vierwertiges Valenzzentrum angliedert. Vielleicht liegen die Verhältnisse aber noch komplizierter. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 232—38. August. [24/4.] 1919. Freiburg i. B.) Posner.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Die Theorie der zweifachen Affinität.* Neben positiver und negativer Affinität war früher (Journ. Chem. Soc. London **111**. 253; C. **1918**. I. 60) noch zwischen primärer und sekundärer Affinität unterschieden worden, von denen die letztere nur nach Sättigung der ersteren in Wrkg. treten kann. Die sekundäre Valenz entsteht dadurch, daß bei der B. einer Verb. aus zwei einwertigen Atomen eine Verschiebung eines Elektrons vom positiven Atom zum negativen eintritt, wobei am positiven Atom u vom Kern ausgehende, am negativen Atom ebensoviel von den Elektronen ausgehenden Kraftlinien frei worden. Bei der Dissoziation der Verb. wird also das Kation eine sekundäre negative, das Anion eine sekundäre positive Affinität haben; werden bei der Rückbildung der Molekel aus den Ionen von den u Kraftlinien v wieder abgesättigt, so ist $u - v$ das Maß der ungesättigten sekundären Valenzen der Bestandteile der Verb. Die sekundäre negative Affinität muß, da die Kraftlinien vom Kern ausgehen, gleichmäßig auf der Oberfläche der Atomsphäre verteilt sein, während die positive auf die verhandenen Elektronen verteilt und damit lokalisiert ist. Ein großes Volumen des positiven Atoms muß einen kleinen Wert von v zur Folge haben, wodurch $u - v$ groß wird, was die Verb. zu einem starken Elektrolyten machen muß; dem entspricht es, daß die Alkalisalze die stärksten Elektrolyte sind. Mit der Abnahme des Volumens wächst aber die auf die Oberflächeneinheit bezogene Intensität der Affinität; es wird also verständlich, daß Elemente mit kleinen Atomvolumen sehr beständige komplexe Verbb. bilden. Ist in einer Verb. ABx $x = 1$, so kann die sekundäre negative Affinität von A nur zum Teil gesättigt sein; bei wachsendem x wird aber die Oberfläche von A immer mehr unter den Einfluß von B gebracht, was eine Abnahme der Fähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation herbeiführt. Sind möglichst viele B symm. um A herum gelagert, so sind die Verbb. unpolar, doch kommen hierbei auch die relativen Atomvolumen in Frage. Unsymmetrische, unpolare Verbb. wie CO u. NO können entstehen, wenn A nicht ganz gesättigt ist. Die Koordinationszahlen komplexer Verbb., die wegen der notwendigen symm. Lagerung nur 4, 6 oder 8 betragen können, sind in ihrer

Größe mehr durch die relativen Molvolumen als durch die Intensität der Affinität bestimmt. Falls in einem Komplexe wie dem Hexamminkobaltiion die sekundäre negative Affinität des Co vollständig durch die sekundären positiven Affinitäten des NH_3 gesättigt sind, bleiben noch die sekundäre nnegativen Valenzen der 18H übrig, um die Anionen zu binden. Ist aber das Co nicht völlig gesättigt, so vermag es noch anziehend auf die Elektronen des Anions zu wirken; in dieser Weise wird der spontane Übergang des Aquopentamminkobaltichlorids in Chlorpentamminkobaltichlorid zu erklären sein.

In der Reihe der Oxyde eines Metalls: MO, MO_2, MO_3, MO_4, kommt mit zunehmendem O-Gehalt ein immer größerer Teil der Oberfläche von M unter den Einfluß der O-Atome, bis in der Stufe MO_4 die Möglichkeit unpolarer Verbb. auftritt, die in OsO_4 und RuO_4 annähernd verwirklicht ist. Bei fortschreitender Oxydation muß wegen der gleichmäßigen Verteilung der Affinität auf der Oberfläche von M die freie sekundäre Affinität der bereits vorhandenen O abnehmen. Die Hydratation der Metalloxyde kann darauf zurückgeführt werden, daß sie oft einen hohen Wert von $u - v$ haben, während der für W. klein ist; der Unterschied beruht darauf, daß der O in Oxyd und W. elektrisch ungleichwertig ist; durch die Hydratation wird der Unterschied aufgehoben. Da mit wachsendem O-Gehalt eines Oxydes die freie sekundäre Affinität des O abnimmt, wird der H in OH-Gruppen weniger fest gebunden und kann leichter dissoziieren, die sauren Eigenschaften müssen also mit dem O-Gehalt wachsen. Die katalytische Aktivität der Säuren kann auf Grund der Identität des $H^{\cdot}$ mit dem positiven Kern des H-Atoms erklärt werden. Gelangt ein $H^{\cdot}$ in Berührung mit einer ionisierenden Molekel, so kann es einen Teil der Kraftlinien, die vom Kern des einen Atoms zu den Elektronen des anderen laufen, an sich ziehen, was zwar jedes andere Kation auch könnte, aber niemals mit der Intensität des $H^{\cdot}$, weil dieses das einzige Ion mit Kerndimension ist. Undissoziierte Säuren von ausreichender Stärke können ebenfalls katalytisch wirken, da nach der Theorie das H der stärksten möglichen Säure die gleiche sekundäre negative Affinität wie $H^{\cdot}$ hat. Durch Solvation wird die katalytische Aktivität herabgesetzt. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 278—91. April 1919. 23/10. 1918].) FRANZ.

W. Windisch und **Walther Dietrich**, *Über Gleichgewichtszustände in Lösungen.* Die Arbeit enthält Unterss. theoretischer Natur zur Selbstinformierung über die neuen Titrationsverff. Vff. gehen auf die komplizierten Verhältnisse an dieser Stelle nicht näher ein. (Wchschr. f. Brauerei **36**. 318. 1/11. 1919. Berlin, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) RAMMSTEDT.

J. Arvid Hedvall, *Über das Reaktionsvermögen im festen Aggregatzustand.* (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. **31**. 155—59; C. **1919**. III. 842.) Vf. berichtet zusammenhängend über den Stand der Unterss. über Mischkrystalle u. feste Lsgg. (Svensk Kem. Tidskr. **31**. 168—71. 16/10. 1919. Stockholm.) GÜNTHER.

Emil Beck, *Zum experimentellen Nachweis der Ampereschen Molekularströme.* (Physikal. Ztschr. **20**. 490—91. — C. **1919**. III. 942.) BYK.

M. de Broglie, *Über die X-Strahlenspektren der Elemente.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 854; C. **1919**. IV. 484.) Nach der Theorie von SOMMERFELD stehen die Frequenzunterschiede gewisser Linien in X-Strahlenspektren (insbesondere der Unterschied zwischen den Frequenzen der beiden Linien des Dupletts α der K-Serie) im Zusammenhang mit einem grundlegenden Frequenzintervall, das bei den Spektren des Wasserstoffs und Heliums für die Lichtwellen ermittelt worden ist; es hat nach den Messungen von PASCHEN den Wert $\Delta \nu_H =$ 0,3645 ($\pm$0,0045). Vf. hat die Frequenzunterschiede eines scharflinigen *K*-Spektrums des *Rhodiums* gemessen und unter der Voraussetzung, daß für die Wellenlänge von $K\alpha_1$ $\lambda = 0{,}616 \cdot 10^{-8}$ ist, folgende Werte erhalten:

Linien	Frequenzunterschiede gegen α_2
α_2	0
α_1	$1{,}16 \cdot 10^6$ ($\pm 0{,}02$)
β_1	$21{,}61 \cdot 10^6$
β_2	$25{,}65 \cdot 10^6$

Die erste Differenz gestattet, $\Delta \nu_H$ nach der Formel:

$$\Delta \nu_H = 1{,}16 \cdot 10^6 / (N - 3{,}5)^4 (1 + \varepsilon)$$

zu berechnen, worin N (Stellung des Rh) = 45 u. $\varepsilon = 0{,}057$ ist. Man erhält so $\Delta \nu_H = 0{,}369$ in guter Übereinstimmung mit dem optischen Wert von Paschen. Die übrigen Frequenzunterschiede lassen sich in gleicher Weise mit den L-Linien des Rh durch die additiven Formeln: $K\beta_1 - K\alpha_1 = L_\alpha$, $K\beta_2 - K\alpha_1 = L_{\beta_2}$ vergleichen; die Übereinstimmung ist für die zweite Formel ziemlich gut, für die erste mäßig.

Zur Ergänzung der Unters. des *Absorptionsspektrums* des *Radiums* ließ Vf. das einfallende Strahlenbündel durch ein Celluloidrohr mit 2 mm Wandstärke gehen, das eine Lsg. von Radiumchlorid (25 mg im ccm) enthielt. Infolge Fehlens der Ba-Bande und der sehr schwachen Absorption des Celluloids waren die beiden ersten L-Banden des Ra deutlich zu sehen; ihre Wellenlängen waren für $L_1 : \lambda = 0{,}802 \cdot 10^{-8}$ cm, für $L_2 : \lambda = 0{,}670 \cdot 10^{-8}$ cm. Eine schwache Bande liegt bei $\lambda = 0{,}707 \cdot 10^{-8}$ cm. Die beiden Banden L_1 und L_2 des Ra weisen diesem eine der Atomzahl 88 entsprechende Stellung zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 134 bis 136. 21/7. [15/7.*] 1919.) Bugge.

A. Korn, *Eine mechanische Theorie der Serienspektra. I. Die Grundlagen.* Die Grundanschauung der elektromagnetischen Lichttheorie wird vom Vf. adoptiert, daß als Ursache der Lichterscheinungen ein elektromagnetisches Feld angesehen wird, hervorgerufen durch mechanische Schwingungen elektrischer Teilchen, wobei die Schwingungsdauern in den Grenzen liegen sollen, welche man als die Grenzen des sichtbaren Spektrums bezeichnet. Wer eine wirklich mechanische Theorie wünscht, wird dabei noch die mechanische Natur der elektrischen Teilchen und des durch ihre Bewegung hervorgerufenen elektrischen Feldes zu ergründen haben, wobei man die früher vom Vf. entwickelte, mechanische Theorie des elektrischen Feldes zu Hilfe nehmen kann. Wer dies nicht wünscht, kann die hier auseinander gesetzte Theorie als Ergänzung der elektromagnetischen Theorie des Lichtes betrachten. Es wird für je zwei Teilchen ein Wechselwirkungsgesetz aufgestellt und dadurch ein System geschaffen, von welchem die Lichtschwingungen einer Spektralserie ausgehen können. (Physikal. Ztschr. **20**. 491—94. 1/11. [20/6.] 1919.) Byk.

Otto Meissner, *Colorimetrische Untersuchungen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **20**. 83; C. **1919**. I. 747.) Vf. hat den Anwendungsbereich von sieben ihm von Ostwald übersandten Farbfiltern bestimmt. Er hat weiter noch einige Unterss. über das Ausbleichen der Filter am Tageslicht angestellt. Die Reinheit der Löschblattfarben sinkt etwa binnen Monatsfrist auf die Hälfte. Er teilt einige Daten über Blattfärbungen im Herbst und Frühling mit. (Physikal. Ztschr. **20**. 443—46. 1/10. [26/5.] 1919. Potsdam.) Byk.

F. Grandjean, *Über die Interferenzstreifen, welche durch Reibung und durch Elektrizität in gewissen anisotropen Flüssigkeiten hervorgerufen werden.* Wenn eine anisotrope Fl. u. Mk. beobachtet wird zwischen zwei Spaltblättchen verschiedener Substanzen, von denen das eine gewölbt ist, so daß beide sich an einer Stelle berühren, so treten beim Aneinanderreiben der Blättchen durch Verschieben des einen Interferenzstreifen auf. Dieselben können auch durch Elektrizität hervorgerufen werden. Die Versuchsanordnung u. die beobachteten Erscheinungen werden beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 494—96. 30/9. 1918.) Bister.

W. T. David, *Der Ursprung der Strahlung bei einer Gasexplosion.* Vf. stellt

die Frage, wie weit die starke, bei Explosionen beobachtete Strahlung thermischen und wie weit sie chemischen Ursprunges ist. Es überwiegt die langwellige Strahlung von mehr als 2 μ; die kurzwellige wird chemischen Prozessen zugeschrieben. Vf. knüpft daran einige Bemerkungen über die Art und Weise, wie sich die Schwingungsenergie innerhalb der Moleküle teilweise durch Strahlung, teilweise durch Abgabe bei den Zusammenstößen ausgleicht. (Philos. Magazine [6] **38**. 492 bis 494. Oktober 1919.) Byk.

B. Anorganische Chemie.

Paul Schreiber, *Eine Näherungsformel für die Sättigungsspannung des Wasserdampfes.* Eine graphische Darst. auf logarithmischem Doppelpapier zeigt, daß die Sättigungsspannung des W.-Dampfes mit für graphische Zwecke ausreichender Genauigkeit durch eine Formel von der Gestalt $\log s = \log p + q \log T$ dargestellt wird, wobei p und q zwei Konstante. (Physikal. Ztschr. **20**. 496—97. 1/11. [15/6.] 1919. Dresden.) Byk.

E. Briner und **Ph. Naville**, *Wirkung der Druckerniedrigung auf die Bildung des Stickoxyds mit Hilfe des elektrischen Bogens.* (Journ. de Chim. physique **17**. 329—63. 30/6. 1919. — C. **1919**. III. 804.) Byk.

J. Franck und **P. Knipping**, *Die Ionisierungsspannungen des Heliums.* Alle bisher vorliegenden indirekten Methoden zur Messung des Ionisationspotentials des He liefern Werte, die zwar angenähert mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen. Aber ihre Genauigkeit genügt nicht zu einer scharfen Prüfung der vorgeschlagenen, an das Bohrsche angeschlossenen Atommodelle, während die direkten Beststt. zwar genauer sind, aber nicht das Ionisationspotential, sondern das Resonanzpotential des He darstellen. Bei dieser Sachlage erschien es den Vff. erwünscht, eine genaue Best. des Resonanzpotentials u. des Ionisationspotentials zur Abtrennung eines u. beider Elektronen des He vorzunehmen, um so den Energieaufwand kennen zu lernen, der zur vollständigen Zerlegung des Atoms in seine Bestandteile aufzuwenden ist. Bei den Verss. diente ein dünner, elektrisch geglühter Pt-Draht als Elektronenquelle. Er war von zwei koaxial angeordneten Pt-Drahtnetzen umgeben, die ihrerseits von einem Pt-Zylinder umschlossen wurden. Die Verwendung des zweiten Netzes, das den früheren Versuchsanordnungen gegenüber eine Neuerung darstellt, ergab die Möglichkeit der Benutzung einer größeren Anzahl von neuen Schaltungen, so daß für jeden Elektronensprung die günstigsten Bedingungen erprobt werden konnten. Bei der Best. der Resonanzspannung wurde davon ausgegangen, daß sie nahe bei 20,5 Volt liegen müsse. Eine möglichst genaue Best. dieser Konstanten erschien deshalb besonders notwendig, da voraussichtlich die bekannten Hauptserien des He von zweiquantigen Bahnen ausgehen. Ist diese Anschauung richtig, so kann man aus der Resonanzspannung u. der Grenze derjenigen Serie, die von dem durch die Resonanzspannung angeregten He ausgeht, die Ionisierungsspannung berechnen. Es sollten hiernach zwei Resonanzspannungen existieren, die sich um 0,8 Volt unterscheiden. Man muß ein Verf. anwenden, bei dem man sicher ist, welche von den beiden möglichen Resonanzspannungen bei der Messung beobachtet wird. Als Gesamtmittel ergibt sich für die Resonanzspannung 20,5 $\pm$ 0,25 Volt. Aus diesem Wert ermittelt sich die Ionisierungsspannung zur Wegnahme eines Elektrons unter den angeführten Voraussetzungen zu 25,3 $\pm$ 0,25 Volt. Es wurde auch gezeigt, daß bei 20,5 Volt, wie es sein muß, eine Lichtemission einsetzt; aber die Genauigkeit der Best. ist derjenigen des Resonanzpotentials unterlegen. Das zweite zu erwartende Maximum ist bei möglichst reinem Gas andeutungsweise zu erkennen; sogar auch ein drittes Maximum, das ebenfalls nach der Theorie vorhanden sein sollte. Bei der direkten Messung der Ionisierungsspannung muß man, um den Beginn der Ionisation scharf

nachweisen zu können, das Prinzip anwenden, den Elektronen auf einer oder wenigen freien Weglängen die Geschwindigkeit zu geben, die der angelegten Spannung entspricht, und nachdem sie diese Geschwindigkeit erreicht haben, muß man den Elektronen möglichst viel Gelegenheit zum Zusammenstoß mit Atomen geben, ehe sie durch elektrische Gegenfelder abgebremst werden. Als Mittelwert der Beobachtungen ergab sich für die Ionisierungsspannung 25,4 ± 0,25 Volt. Eine weitere Best. der Ionisierungsspannung wurde durch Nachweis des unelastischen Stoßes der Elektronen bei etwa 25 Volt ausgeführt. Man könnte einwenden, daß trotz der Übereinstimmung mit dem aus den Serienenden und dem Resonanzpotential berechneten Wert des Ionisationspotentials bei 25,4 Volt nicht die wirkliche Ionisation, sondern ein anderer Elektronensprung, etwa zu einer dreiquantigen Bahn, einsetzt, u. an diesen erst die bekannten He-Serien anschließen, so daß die wahre Ionisationsspannung über 29 Volt liegen würde. Das ist zwar unwahrscheinlich, aber um jeden Zweifel auszuschließen, haben Vff. noch die Ionisierungsspannung bestimmt, die gebraucht wird, um dem He-Atom beide Elektronen auf einmal fortzunehmen. Bei der Best. dieser Größe muß man, wenn man nach dem gewöhnlichen Verf. arbeitet, sehr reines Gas anwenden, da bei der hohen Elektronengeschwindigkeit alle Verunreinigungen so weit ionisiert werden, daß der gesuchte Effekt überdeckt wird. Aus dem gleichen Grunde muß der Druck niedrig sein. Der Mittelwert der ausgeführten Messungen ergab 79,5 ± 0,3 Volt. Hieraus ergibt sich durch Subtraktion die Ionisationsspannung zum einfach geladenen He-Atom in Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert wieder zu 25,4 Volt. (Physikal. Ztschr. **20.** 481—88. 1/11. [26/6.] 1919. Berlin-Dahlem, Physikal. Abt. des Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Physik, Chemie u. Elektrochemie.) Byk.

Harry N. Holmes, Wilford E. Kaufmann und **Henry O. Nicholas**, *Die Vibration und Synerese von Kieselsäuregelen.* Wird ein Gefäß, das *Kieselsäuregel* enthält, leicht beklopft, so gerät das Gel in Schwingungen, die einen *Ton* erzeugen, der 2 Oktaven über dem mittleren *c* liegt. Besonders geeignet ist ein Gel, das man durch Zufügen einer Wasserglaslsg. von der D. 1,15 zum gleichen Vol. 6-n. HCl erhält; in ungefähr 1 Stde. bildet sich ein festes Gel, das seine höchste Schwingungsfrequenz in etwa 2 Tagen erreicht. Man benutzt am besten Reagensgläser von 150 mm Länge und 17 mm Durchmesser, die mit rund 20 ccm Gelmischung gefüllt sind. Die Tonhöhe ändert sich nicht mit der Länge der Gelsäule, wohl aber variiert die Schwingungszahl ungefähr umgekehrt mit dem Durchmesser. Mit zunehmender Konz. der gebildeten Kieselsäure steigt auch die Tonhöhe; werden zur Bereitung des Gels verschiedene Säuren benutzt, so geben solche Gele, die mit höher ionisierten Säuren dargestellt wurden, einen höheren Ton. Überschuß von Mineralsäuren bewirkt Erhöhung, Überschuß an organischen Säuren Erniedrigung der Schwingungszahl. Bei dem Zustandekommen des Tones spielt offenbar die Spannung im Gel die Hauptrolle; daß solche Spannungszustände in dem sich als starrer, fester Körper verhaltenden Gel bestehen, beweist die zu beobachtende beträchtliche Kontraktion in Gläsern mit vaselinierter Wandung. — Als „*Synerese*“ bezeichnen Vff. die Abscheidung von wss. Lsgg. aus hoch hydratisierten Substanzen wie SiO_2-Gelen (capillar gebundenes W. ist hierbei nicht in den Ausdruck „Synerese“ einbezogen). Die Synerese nimmt mit wachsender Konz. der SiO_2 und mit wachsendem Überschuß an Mineralsäuren zu, mit wachsendem Überschuß an organischen Säuren ab. Dieselben Faktoren, welche bei Säuregelen die Schwingungszahl (durch zunehmende Spannung) erhöhen, vergrößern auch die Synerese; Schwingung und Synerese stehen in einer unmittelbaren Beziehung zur Spannung. Basische Gele verhalten sich in dieser Hinsicht anormal. Die Synerese ändert sich entsprechend der freien Oberfläche. Wenn Gele sich in vaselinierten Gläsern zusammenziehen, scheidet sich weit mehr Fl. aus als aus gleichen Volu-

mina Gel in nicht vaselinierten Gläsern, an denen das Gel adhäriert. Am extremsten trat die Synerese bei schwach basischen Gelen auf; die abgeschiedene Lösung betrug in manchen Fällen 90% des Vol. des Gels. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1329—36. September [31/5.] 1919. Oberlin, Ohio. OBERLIN College. Severance Chem. Co.) BUGGE.

J. A. Christiansen, *Über die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom.* Vf. kommt auf Grund der Unterss. von BODENSTEIN u. LIND (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 168; C. **1907**. I. 8) durch reaktionskinetische Betrachtungen zu dem Ergebnis, daß die Rk. zwischen Br_2 u. H_2 primär verläuft nach der Gleichung:

$$Br + H_2 = HBr + H$$

mit den Nebenrkk. $H + Br_2 = HBr + Br$ oder $H + HBr = H_2 + Br$, während die Dissoziation von HBr anscheinend nach der Gleichung:

$$Br + HBr = Br_2 + H$$

als Hauptrk. erfolgt mit den entsprechend gleichen Nebenrkk. Beim HJ schließen die vorliegenden experimentellen Daten die Möglichkeit nicht aus, daß analoge Verhältnisse vorliegen. Schließlich wird der Wert der Dissoziationswärme des H_2 (LANGMUIR 84000 cal., BOHR 62000 cal.) theoretisch diskutiert. (Det Kgl. Danske Videnskalernes Selskabs Mathematisk-fysiske Meddelelser **1**. Nr. 14. 19 Seiten. Sept. 1919. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ., Sep. v. Vf.) GÜNTHER.

D. A. Mac Innes und **A. W. Contieri**, *Einige Anwendungen der Änderungen der Wasserstoffüberspannung mit dem Drucke.* In einer früheren Unters. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 194; C. **1919**. III. 695) war gezeigt worden, daß sich die Überspannung einer Wasserstoffelektrode ausdrücken läßt durch die Gleichung: $2FE = \frac{3RT}{pr}\gamma$, wo E, r, p und γ die Überspannung, den Radius der Wasserstoffbläschen, den Druck und die Oberflächenspannung bedeuten. Der Radius der H_2-Bläschen ist unabhängig vom Druck, während sich die Überspannung mit dem Drucke hyperbolisch ändert. Es wird jetzt untersucht, in welcher Weise die Überspannung bei chemischen Rkk. einwirkt, wenn sich der Druck ändert.

Beim Eintauchen von Metallen, die in der Spannungsreihe vor dem H_2 stehen, in saure Lsgg., geht das Metall in Lsg., wenn die entstehenden H-Ionen entladen werden. Die Metalle müssen um so mehr korrodiert werden, je stärker der Druck st, unter dem das System steht. In Übereinstimmung damit verloren Fe und Zn um so mehr von ihrem Gewichte, je höher der Druck war, während beim Cd keine Einw. festgestellt werden konnte.

Ganz ähnlich verhalten sich Eisendrähte, die in eine Ferrichloridlsg. getaucht werden und sich darin auflösen. Die $FeCl_3$-Lsgg. werden um so stärker reduziert, je kleiner der Druck ist, unter dem das System steht.

Schließlich wurde noch die Ausscheidung von Metallen durch den elektrischen Strom unter verschiedenen Drucken untersucht u. gefunden, daß beim Ausscheiden von Zink die Ausbeute um so wirksamer wird, je niedriger der Druck ist. (Proc. National Acad. Sc. Washington **5**. 321—23. August [2/6.] 1919. Massachusetts, Lab. f. physik. Chem., Inst. f. Technologie.) J. MEYER.

James Scott, *Natriumsuperoxyd, seine Eigenschaften und seine mikroskopischen Kennzeichen.* Vf. bespricht Eigenschaften u. Verwendung des *Natriumsuperoxyds* und beschreibt einige charakteristische Strukturbilder dieser Substanz. Na_2O_2 ist nicht amorph, sondern seine Teilchen zeigen bei genügender Vergrößerung semikrystalline Formen. Wird Na_2O_2 mit W. benetzt, so bilden sich in dem fl. Teil der M. rasch kleine, flache u. durchsichtige Krystalle des Hydrats, neben rosettenförmigen, runden Gebilden und unregelmäßigen Krystallsplittern. Bei Behandlung von Na_2O_2 mit absol. A. bildet sich aus der Lsg. eine flockige, krystalline Sub-

stanz, deren Teilchen eine charakteristische Rosettenform zeigen. (Chem. Trade Journ. **65**. 383—84. 11/10. 1919.) Bugge.

R. J. Meyer und **B. Schweig**, *Über das Scandium.* 5. Mitteilung (4. Mitteilung vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **86**. 257; C. **1914**. I. 1872.) Um das *Atomgewicht* des *Scandiums* zu bestimmen, haben die Vff. zur Reinigung die fraktionierte Krystallisation des *Scandiumformiats* und *Ammoniumscandiumfluorids* mit gutem Erfolg angewendet. Die Abscheidung des Sc mittels Na_2CO_3 in Kombination mit der Trennung durch Jodsäure von Th, ferner die Reinigung durch Abscheidung des *Ammoniumscandiumtartrats* wurde bewährt gefunden. Die Sublimation des wasserfreien Chlorids im Cl-Strom ist eine empfindliche Methode, um Spuren von Th im ersten Sublimat zu konzentrieren. Für die Abscheidung kleiner Mengen Th erwies sich die fraktionierte Krystallisation des *Scandiumhydrazinsulfats* als sehr brauchbar. Die Atomgewichtsbestst. der Vff. nach der Sulfatmethode u. nach der Oxalatmethode bilden eine Bestätigung der exakten Bestst. von Hönigschmid (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **25**. 91; C. **1919**. III. 7). Die Best. des Verhältnisses $Sc_2(SO_4)_3 : Sc_2O_3$ kann völlig genaue Werte nicht liefern. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 303—17. 24/10. [4/5.] 1919. Berlin, Wissensch. Chem. Lab.) Jung.

E. Oliveri Mandalà, *Über ein Triazid des Chroms.* Die Alkalisalze der Stickstoffwasserstoffsäure zeigen in krystallographischer Beziehung gewisse Analogien zu den Perjodiden, was eine Analogie der Struktur wahrscheinlich macht:

$$Cs \cdot J < \begin{matrix} J \\ J \end{matrix} \qquad Cs \cdot N < \begin{matrix} N \\ N \end{matrix}$$

Vf. dehnt diese Unterss. auf die Chromsalze aus, die, wie erwartet, große Neigung zur B. von Komplexsalzen zeigen u. damit die Analogie mit den Halogenverbb. bestätigen.

Experimentelles. *Pyridinchromtriazid*, $Cr(N_3)_3 \cdot 3C_5H_5N$. Aus Chromnitrat u. 3 Mol. Natriumazid in wss. Lsg. mit überschüssigem Pyridin. Grüne Krystalle. Explodiert beim Erhitzen heftig, unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in A. und k. W. Gibt mit h. W. Chromhydroxyd u. Stickstoffwasserstoffsäure. Die wss. Lsg. gibt mit Ammoniak keine Fällung von Chromhydroxyd; Silbernitrat fällt nur einen Teil des Stickstoffs als Silberazid. — *Basisches Chromazid*, $Cr(N_3)_2(OH)$, $2H_2O$. Durch mäßiges Erwärmen einer wss. Lsg. des Triazids. Nd. Weniger explosiv als das Triazid. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 43—46. 15/9. 1919. Palermo, Chem. Inst.) Posner.

Alois Bilecki, *Über das Atomgewicht des Eisens.* Bei der Durchrechnung der *Atomgewichtsbestst.* des *Eisens* zeigt sich dieselbe Erscheinung wie bei Mangan (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 113; C. **1919**. III. 842), daß die Zahlen, welche vom Oxyd abgeleitet wurden, durchweg um etwa $^1/_{900}$ des Wertes höher sind als jene, die aus der Analyse des Bromids gewonnen wurden. Das deutet darauf hin, daß die von der Richardschen Schule (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **23**. 245; C. **1900**. I. 947) verwendeten *Atomgewichte* von *Br* und *Ag* das Verhältnis zum O richtiger ausdrücken als die internationale Atomgewichtstafel, immerhin aber noch nicht jene Höhe aufweisen, wie sie die bei Mn und Fe ermittelten Verhältnisse erheischen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **108**. 318—20. 24/10. [14/6.] 1919. Troppau, Staatshandelsschule.) Jung.

A. Sanfourche, *Beiträge zur Kenntnis des Ferrosiliciums.* Vf. hat eine neue Best. des Diagramms der Eisen-Silicium-Legierungen durchgeführt u. bespricht die Ergebnisse im Vergleich zu den von anderer Seite früher erhaltenen Untersuchungsergebnissen. Er berichtet ferner über Verss. hinsichtlich des Einflusses der Ggw. von Silicium auf die Lage der *kritischen Punkte des Eisens.* (Rev. de Métallurgie **16**. 217—24.) Ditz.

I. Bellucci, *Verbindungen des einwertigen Nickels. II.* (I. Mitt.: Gazz. chim. ital. **43**. II. 569; C. **1914**. I. 520.) Vf. hat auf indirektem Wege die schon früher auf Grund direkter Analysen angenommene Formel K_2NiCy_3 für das rote Cyansalz des einwertigen Nickels bestätigt, das entsteht, wenn man das gelbe Kaliumnickelocyanid, K_2NiCy_4, in wss. Lsg. in einer Wasserstoffatmosphäre mit Kaliumamalgam reduziert: $2K_2NiCy_4 + 2K = 2K_2NiCy_3 + 2KCy$. Das Salz oxydiert sich in wss. Lsg. außerordentlich leicht, indem es wieder in den Typus des zweiwertigen Nickels übergeht. Diese Oxydation geht auch ohne andere Oxydationsmittel in luftfreiem W. vor sich, und zwar ziemlich schnell beim Kochen, langsam bei gewöhnlicher Temp., indem sich metallisches Nickel abscheidet:

$$4K_2NiCy_3 + 2H_2O = 3K_2NiCy_4 + Ni + 2KOH + H_2.$$

Die Verb. zeigt also in dieser Hinsicht Analogie mit den Cuproverbb. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 70—81. 15/9. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

T. R. Merton, *Ein Versuch, die Atomorientierung betreffend.* Nach neueren Atomtheorien soll das Atom eine Achse senkrecht zur Rotationsebene des oder der Elektronen besitzen. Es fragt sich, ob diese Orientierung auch in den Krystallen zu bemerken ist. Vf. untersucht deshalb an Krystallen von *Urannitrat*, ob α-Strahlen in verschiedener Menge senkrecht zu den verschiedenen Krystallflächen abgegeben werden. Dies ist innerhalb der Versuchsfehler (3%) nicht der Fall. Er schließt daraus, daß die Lage der α-Teilchen innerhalb des Atomkerns, aus dem sie abgeschleudert werden, nichts mit der Orientierung der Elektronenbahnen außerhalb des Kerns zu tun hat; der Vers. soll auch mit β-Strahlen wiederholt werden. (Philos. Magazine [6] **38**. 463—64. Okt. 1919. Oxford, Baliol College.) Byk.

Frederick Soddy, *Die Beziehung zwischen Uran und Radium.* (Vgl. Soddy u. Hitchins, Philos. Magazine [6] **30**. 209; C. **1915**. II. 1281.) Vf. hat Messungen über die Neubildung von Radium in den im Jahre 1905 hergestellten U-Präparaten jetzt im Jahre 1919 vorgenommen. Die Resultate stimmen durchaus mit denen von Soddy u. Hitchins von 1915 überein. In den beiden Hauptportionen, die bezw. 0,408 und 3 kg U enthielten, ist die B. von Ra entsprechend der Theorie fortgeschritten, wenn man die mittlere Lebensdauer von Ionium mit 100000 Jahren, die von Ra mit 2375 Jahren ansetzt. Die Best. der Periode des Ioniums erscheint jetzt ebenso genau, wenn nicht genauer, als die des Ra. Das Prod. der beiden Perioden 237500000 Jahre, das allein bei den Messungen auftritt, ist auf etwa 5% genau. Die absolute Menge Ra, die sich jetzt seit 1905 in dem größeren Präparat gebildet hat, ist so bedeutend, daß eine Erhöhung der Genauigkeit der Messung bei weiterem Anwachsen seiner Menge nicht mehr erwartet werden kann. (Philos. Magazine [6] **38**. 483—88. Okt. 1919.) Byk.

James Scott, *Das mikroskopische Aussehen von Bleiweiß.* Gutes *Bleiweiß* soll zu 70—75% aus Bleicarbonat und zu 30—25% aus Bleihydrat bestehen. Ein größerer Gehalt an letzterem vermindert die Opazität des Pigments, ein geringerer bewirkt Herabsetzung des Bindevermögens und allgemeinen Wertes. Die Prüfung auf Brauchbarkeit geschieht am einfachsten in der Weise, daß man das Bleiweiß stark erhitzt; es muß dann 14,5% an Gehalt verlieren. Ist dies nicht der Fall, so sind weitere Unterss. anzustellen. Die Hauptverunreinigungen, ihr Einfluß auf die Verwendbarkeit des Bleiweißes und ihr Nachweis werden besprochen; ferner werden einige Bemerkungen zu den verschiedenen Herstellungsverff. gemacht. Das mkr. Bild von *Bleicarbonat*krystallen, die durch Umsetzung von Pb-Acetat mit Na_2CO_3 erhalten werden, zeigt ein unregelmäßiges Netz winziger Kryställchen; aus Pb-Nitrat mit Na_2CO_3 erhaltene Bleicarbonatkrystalle sind vorwiegend sternförmig; die Sternchen bilden allmählich kornartige Aggregate, in die wahrscheinlich beim Bleiweiß die Bleihydratteilchen eingelagert sind. (Chem. Trade Journ. **65**. 327—28. 27/9. 1919.) Bugge.

Carl Benedicks. *Thermoelektrizität des Quecksilbers, die mittels eines Galvanometers gezeigt werden kann.* Nachdem Vf. beim fl. Quecksilber schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **165**. 426; C. **1918**. I. 416) einen thermoelektrischen Effekt hat nachweisen können, ist es ihm jetzt gelungen, diesen Effekt auch mittels eines empfindlichen Galvanometers aufzufinden. Der thermoelektrische Effekt beim Hg hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie beim Cu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 578—81. 29/9. [15/9.] 1919.) J. Meyer.

Jñanendra Nath Mukherjee und **Nagendra Nath Sen**, *Die Koagulation der Metallsulfidhydrosole.* Teil I. *Der Einfluß des Abstandes zwischen den Teilen eines Sols auf seine Beständigkeit. Anomale Schutzwirkung von gelöstem Schwefelwasserstoff.* Die Unters. erfolgte nach einem früher (Mukhopadhyaya, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2024; C. **1916**. I. 133) beschriebenen Verf. Die Metallsulfidhydrosole sind, wenn nicht sehr verd., trübe. Bei Zusatz eines Elektrolyten tritt nach einer Zeit der Ruhe plötzliche Klärung der ganzen Fl. unter gleichzeitiger B. von sichtbaren Klümpchen ein. Diese Zeit muß gemessen werden, da die Zeit der völligen Absetzung noch die Wrkg. der Schwere enthält. In Ggw. eines Salzes mit einwertigem Kation wächst die Beständigkeit des *Arsentrisulfid*sols mit der Verdünnung, während Al- u. Th-Salze die entgegengesetzte Erscheinung hervorrufen. Verd. Sole werden mit zunehmender Verdünnung beständiger gegen zweiwertige Kationen; bei konz. Lsgg. sinkt die Beständigkeit mit wachsender Verdünnung, so daß bei diesen Lsgg. eine Grenze der Verdünnung erreicht werden kann, jenseits welcher die Beständigkeit wieder zunimmt. Die Beständigkeit der *Mercurisulfid*- u. *Cuprisulfid*sole wächst für alle Elektrolyte mit der Verdünnung. Nach der Adsorptionstheorie können diese Tatsachen nicht erklärt werden; man kann aber sagen, daß durch die Verdünnung der Abstand der Solteilchen vergrößert und damit die Möglichkeit der Koagulierung vermindert wird. Daneben steht allerdings noch die Oberflächenwrkg. Vergleichende Verss. mit As_2S_3 in verschiedener Verteilung bestätigen den Einfluß des Abstandes, da gröberes Sol beständiger ist als feineres. H_2S erhöht die Beständigkeit von As_2S_3 und HgS-Sol gegen einwertige Kationen, vermindert sie aber gegen höherwertige; die Beständigkeit des CuS-Sols wird durch H_2S gegen alle Elektrolyte vermindert. Die Alkalisulfide und -hydroxyde zeigen eine deutliche Schutzwrkg. für alle drei Sole. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 461—72. Mai. [4/2.] 1919. Calcutta, Univ. College of Science.) Franz.

L. Vanino und **F. Mussgnug**, *Über Wismutthiosulfatverbindungen. Wismutnatriumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3Na_3$, aus Wismutmannitlsg., Natriumthiosulfat in Ggw. von Manganchlorid, kleine Oktaeder aus A. *Wismutammoniumthiosulfat*, $Bi(S_2O_3)_3(NH_4)_3 \cdot 2H_2O$, aus Wismutmannitlsg., Ammoniumthiosulfatlsg. mittels A., gelb, zersetzlich. *Wismutstrontiumthiosulfat*, $[Bi(S_2O_3)]_2Sr_3$, aus Wismutmannitlsg. u. Strontiumthiosulfat, gelbe, undeutlich krystallinische, durch W. hydrolytisch gespaltene M. Verss., Doppelverbb. von Wismutthiosulfat mit Ca-, Be-, Cd-, Co-, Ni-Salzen, die gegebenenfalls als Wismuthaarfärbemittel Verwendung finden könnten, mit Hilfe von Wismutmannitlsg. zu erhalten, schlugen fehl. (Arch. der Pharm. **257**. 264 bis 266. 4/10. [Mai] 1919. München.) Manz.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Madelung, *Die atomistische Konstitution einer Krystalloberfläche.* Während im Innern eines Krystalls die Atome mit der Regelmäßigkeit angeordnet sind, die dem Krystallsystem entspricht, hat man an der Oberfläche gewisse Abweichungen hiervon zu erwarten. Aus Symmetriegründen dürfen bei regulären Krystallen des NaCl-Typus nur Verschiebungen senkrecht zur Oberfläche gegenüber der n. Anordnung auftreten. Anschaulich kann man die Verhältnisse, die zu erwarten sind und von der Rechnung bestätigt werden, folgendermaßen schildern. Zwei Atome,

z. B. Na, haben die Neigung, sich in einer bestimmten Entfernung voneinander einzustellen, zwei Cl-Atome in einer anderen, je ein Atom Na u. Cl in einer dritten. Treten diese Atome aber zu einem Krystall zusammen, so müssen sie sich auf eine einzige Gitterkonstante einigen. Es werden also vielleicht die Na-Atome enger zusammentreten, als ihrer Natur entspricht, die Cl-Atome aber vielleicht weiter. Diese Tendenz wird sich an der Oberfläche bemerklich machen, indem dort die Na-Atome etwas über die mittlere Begrenzung hinaustreten, die Cl-Atome aber weiter hineintreten. Für die Rechnung werden nur Kräfte zwischen den nächsten Nachbaratomen angenommen; die Verschiebungen als so klein betrachtet, daß nur lineare Beziehungen auftreten. Die Kräfte zwischen den Atomen sollen Zentralkräfte sein. Die numerische Berechnung der tatsächlichen Verschiebungen in einem speziellen Fall ist bisher nicht durchführbar, da zwei charakteristische Größen der Theorie sich nicht allein, sondern nur in einer in der Krystallphysik auftretenden Kombination ermitteln lassen. Da die Atome von Salzen elektrische Ladungen tragen, muß in den Krystalloberflächen eine elektrische Doppelschicht infolge der Verschiebungen auftreten. Allerdings wird diese sich der Beobachtung entziehen, da sie sich mit konstanter Stärke über die ganze Krystalloberfläche erstreckt u. daher keine EK. im Außenraum liefert. (Physikal. Ztschr. **20**. 494—96. 1/11. [24/8.] 1919.) Byk.

Paul Gaubert, *Über die isomorphen Mischungen.* Zwecks Ergründung der Konstitution der isomorphen Mischungen hat Vf. die Eigenschaften und Bildungsverhältnisse von Mischkrystallen untersucht, deren Komponenten, im Gegensatz zu den gewöhnlich zur Beobachtung herangezogenen Fällen, sehr voneinander abweichende Eigenschaften (Farbe, Brechung, Beständigkeit etc.) aufweisen. — Krystalle der *Chromate und Seleniate des K, Rb und Cs*, die in einer K_2MnO_4 enthaltenden Lsg. entstehen, sind je nach der Konz. dieses Salzes mit mehr oder weniger davon gemischt und dementsprechend mehr oder weniger intensiv grün gefärbt, vollkommen stabil, homogen u. transparent und fast ohne Polychroismus. Diesen Typus von Mischkrystallen bezeichnet Vf. mit A. Wenn die Lsg. so viel Manganat enthält, daß dieses auskrystallisieren kann, so wachsen die Krystalle A weiter, aber die neugebildeten Schichten bestehen aus einer mechanischen Mischung sehr kleiner gleich orientierter Krystalle vom Typus A und von K_2MnO_4. Dieser Typus ist undurchsichtig und wird mit B bezeichnet. Wenn die *Sulfate des K, Rb und Cs* aus einer selbst stark K_2MnO_4-haltigen Lsg. krystallisieren, so fallen zunächst fast reine, also nicht zum Typus A gehörende Krystalle der Sulfate aus. Nach einigen Minuten, wenn die Lsg. einen leicht violetten Ton angenommen hat, färben sich die Sulfatkrystalle, aber ganz anders als die Chromate und Seleniate. Sie sind violettblau u. stark polychroitisch, viel stärker, als ihrer Doppelbrechung entspricht. Die nach der Basis abgeplatteten, pseudohexagonalen Krystalle gehören zum Typus B, ihre färbende Komponente ist verschieden von K_2MnO_4, und sie zeigen ungleich gefärbte Sektoren. Wenn die Mutterlauge reich genug ist an Manganat, um dieses ausfallen zu lassen, so entstehen Krystalle vom Typus B mit gleich orientierten Elementen. Infolge der Veränderlichkeit des K_2MnO_4 sind diese unbeständig. Der Typus A entsteht bei den Sulfaten überhaupt nicht. — *Kalium- und Ammoniumperchlorat*, mit $KMnO_4$ zusammen krystallisierend, liefern, wenn die Lsg. nicht an $KMnO_4$ gesättigt ist, Krystalle vom Typus A, sonst solche vom Typus B, bestehend aus Perchloratelementen, die mit Permanganat gesättigt sind, und Permanganatkrystallen, die mit Perchlorat gesättigt sind. — Ferner wurden Mischungen von Tl-, Ag- und Pb-Salzen mit den entsprechenden K-, Na- u. Ba-Salzen und Mischungen von Silbersalzen u. K_2MnO_4 untersucht. — Die isomorphen Körper können also Mischkrystalle bilden nach den beiden Bildungsvorgängen, wie die Körper ohne Analogie der Krystallform, mit dem Unterschied, daß sich

nicht, wie bei letzteren, die äußere Form der Krystalle durch die Beimischung einer kleinen Menge der anderen Substanz ändert. Der Ausdruck „*feste Lösung*" muß für die Krystalle vom Typus A bewahrt werden: Die Krystalle vom Typus B können als „*Mischkrystalle*" bezeichnet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 491—94. 30/9. 1918.) BISTER.

W. L. Uglow, *Die Geologie der Platinerzlager*. Vf. bespricht zunächst das V. von Pt im Ural, im Tulameendistrikt, British-Columbia, in Tasmanien und Californien, in den Nickelerzlagern in Sudbury, Ontario, Canada und verschiedene andere V. Erwähnt wird u. a. ein V. von Pt in einem Schieferton in Lancaster County, Pa., der Pyrit, Kupferkies u. Bleiglanz enthält, sowie in gewissen vanadinhaltigen Kohlen Australiens, dann in Kupfer u. Kupferstein. Über die geologischen Verhältnisse der verchiedenen V., den Platingehalt einiger Erzlager und über die Produktionsverhältnisse einzelner V. werden nähere Angaben gemacht. (Engin. Mining Journ. **108**. 352—55. 30/8. 390—93. 6/9. 1919. Univ. von British-Columbien. Vancouver.) DITZ.

D. Organische Chemie.

J. Pfeifer, F. Mauthner und **O. Reitlinger**, *Über die Chlorierung des Methans*. Die Vff. haben die Einw. von Chlor auf *Methan* bei Ggw. von Antimonpentachlorid, sowie von Eisenchlorid bei 360—400° untersucht und die relativen Ausbeuten an *Mono-*, *Di-*, *Tri-* und *Tetrachlormethan* bestimmt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 239 bis 242. August [14/1.] 1919.) POSNER.

A. Boutin und **A. Sanfourche**, *Gegenseitige Löslichkeit der Mischungen von Wasser, Alkohol und Äther*. Beim Vermischen von W. und Ä. bilden sich zwei Schichten. Es wird die Menge A. bestimmt, durch welche bei bestimmter Temp. die beiden Schichten zum Verschwinden gebracht und ineinander l. werden. Die Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 458—63. August [28/5.] 1919.) J. MEYER.

Alan W. C. Menzies, *Der Dampfdruck des Tetranitromethans*. Die im Auftrag des National Research Council für Kriegszwecke ausgeführten Messungen des Dampfdruckes von Tetranitromethan ($Kp._{760}$ 125,7°) erfolgten nach der etwas abgeänderten isoteniskopischen Methode (vgl. SMITH, MENZIES, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1412; C. **1911**. I. 617) u. ergaben folgende Werte (die Zahlen in Klammern sind die den voranstehenden Werten des Dampfdruckes in mm Hg bei 0° entsprechenden Temp.-Grade): 26,6 (40), 34,4 (45), 44,2 (50), 56,1 (55), 70,6 (60), 88,1 (65), 109 (70), 134 (75), 164 (80), 199 (85), 239 (90), 286 (95), 339 (100), 400 (105), 470 (110), 550 (115), 640 (120), 743 (125), 760 (125,7). — Eine leichte Zers. des Tetranitromethans ist schon unterhalb 100° zu beobachten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1336—37. Sept. 1919. [17/6. 1917.] Princeton, N. J.) BUGGE.

Arthur Ernest Everest, *Die Darstellung des Diacetonamins*. Die Einw. von NH_3 auf Aceton erfolgt zweckmäßig in Ggw. von wasserfreiem $CaCl_2$; dieses Salz ermöglicht es, daß die erforderliche Menge NH_3 mit einem Male eingeleitet werden kann; es erleichtert auch die Isolierung des Prod., da dieses eine Schicht auf der entstehenden $CaCl_2$-Lsg. bildet. Aus 1160 g Aceton, 200 g $CaCl_2$ und 200 g NH_3 werden nach 8—9tägigem Stehen 800 g saures *Diacetonamin*oxalat erhalten und nur 45 g Aceton zurückgewonnen.

Anhang. **Arthur Ernest Everest** und **Harold Rogerson**, *Notiz über saures Diacetonaminoxalat und Vinyldiacetonaminoxalat*. Reines saures Diacetonaminoxalat schm. ziemlich scharf bei 126—127° zu einer klaren, farblosen Fl.; die Anwesenheit kleiner Mengen von saurem Ammoniumoxalat bewirkt eine Trübung der Schmelze, ohne F. erheblich herabzusetzen; bei größeren Mengen NH_4-Salz beobachtet man keinen F., sondern nur ein Erweichen. *Vinyldiacetonaminoxalat*, F. 184—185° (Gas-

entw.), zeigt in Ggw. von saurem Ammoniumoxalat dieselben Eigenschaften der Schmelze, saures Diacetonaminoxalat beeinflußt F. der Vinylverb. stark. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 588—92. Juni [16/4.] 1919. Reading, Univ. College. Guys Hospital Medical School.) Franz.

Paul Gaubert, *Die flüssigen Krystalle der Agaricinsäure.* Die Agaricinsäure zeigt die bei bei natürlichen organischen Substanzen seltene Eigentümlichkeit, fl. Krystalle zu liefern, und zwar in 2 verschiedenen Modifikationen. Die doppeltbrechenden festen Krystalle werden beim Erhitzen auf dem heizbaren Objekttisch zunächst undurchsichtig, infolge Verlustes ihres Krystallwasser etwas oberhalb 100°, dann werden sie klar und einfachbrechend. Bald schmelzen sie — mehr oder weniger hoch, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, nicht über 139° — zu einer isotropen Fl. Wenn die Säure nur gerade bis zum F. erhitzt worden ist, so tritt beim langsamen Abkühlen eine der beiden folgenden Erscheinungen auf: 1. Die Tröpfchen werden trübe durch B. stärker lichtbrechender, einfachbrechender Kügelchen, die zum Teil etwas eckige Umrisse haben. Beim Beginn ihrer B. sind sie reihenartig angeordnet, ähnlich einem Krystallachsenkreuz. Es liegen reguläre Krystalle von der Konsistenz der Vaseline vor, wie beim Jodsilber zwischen 400 u. 500°. Bei weiterem Abkühlen wird die Säure fest, indem entweder die Form der fl. Krystalle erhalten bleibt, oder sich die vor dem Schmelzen vorliegende einfachbrechende M. bildet, oder endlich doppeltbrechende Sphärolithe entstehen. 2. Beim Abkühlen der gerade geschmolzenen Säure kann aber auch eine Trübung entstehen durch B. opt.-positiver, sehr langgestreckter, rautenförmiger Krystalle. Diese sind ziemlich fl., fließen ineinander, wenn sie sich berühren, umgeben Gasblasen in Form von Sphärolithen, in denen die Richtungen größter Lichtbrechung radial angeordnet sind, u. verschwinden, zwischen Objektträger und Deckglas gebracht, indem sich die opt. Achsen der krystallinischen Moleküle senkrecht zur Deckglasfläche anordnen. Durch weitere Abkühlung werden die Krystalle immer zähflüssiger; meist entsteht eine neue Modifikation fester Sphärolithen, die stärker lichtbrechend, sind und deren opt. Achse negativ ist. — Aus demselben Tröpfchen können beim mehrfachen Schmelzen und Wiederabkühlen abwechselnd die regulären oder die rhombischen, fl. Krystalle entstehen, ein Übergang der einen Modikation in die andere ist aber nicht wahrgenommen worden. Sie sind mit Methylenblau färbbar, wobei die anisotrope Modifikation polychroitisch wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 277—79. 3/2. 1919. [27/12. 1918.*].) Bister.

I. M. Kolthoff, *Das Oxydationspotential einer Ferri-Ferrocyanidlösung.* Messungen des Potentials unterhalb einer Salzsäurekonz. von 0,25-n. liegen nicht vor. Vf. bestimmt es bei solchen niedrigen Konzz., die ein besonderes analytisches und theoretisches Interesse haben. Zum Vergleich wurde das Potential auch für einige KCl-Konzz. bestimmt. Die benutzten Präparate von Kaliumferrocyanid u. Kaliumferricyanid waren mehrfach aus W. umkrystallisiert. Aus diesen wurde ein Gemisch von einer Gesamtkonz. 0,05-n. hergestellt, das gleich konzentriert in bezug auf beide Salze war. Die Messungen wurden bei 18° mit einer platinierten Au-Elektrode ausgeführt. Das Potential blieb sofort nach Eindringen der Elektrode in die Fl. konstant, als Vergleichselektrode diente eine Normalkalomelelektrode. Der Zusatz von 0,012-n. Salzsäure hat einen außerordentlichen Einfluß auf das Oxydationspotential. Je stärker sauer die Lsg., desto höher das Potential. Dies entspricht dem analytischen Verhalten von Kaliumferricyanid und HJ. In neutraler Lsg. wird Kaliumferricyanid durch Jod reduziert; umgekehrt wirkt Kaliumferricyanid in saurer Lsg. stark oxydierend auf HJ. Die Veränderung des Potentials mit der HCl-Konz. vollzieht sich durchaus regelmäßig. Als Funktion der HCl-Konz. kann es durch die Formel dargestellt werden: $\varepsilon = 0{,}416 - 0{,}0577 \log (HCl)^{2,22}$ Die Steigerung des Potentials in saurer Lösung ist durch Abnahme der Ferro-

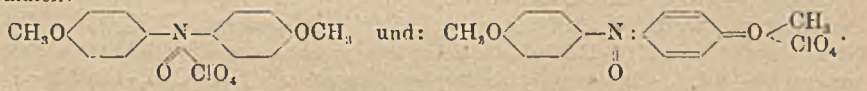
cyanionenkonz. zu erklären, was dazu führt, daß die vierte Konstante der Ferrocyanwasserstoffsäure bei der stufenweisen Dissoziation sehr klein sein muß. Vf. hat infolgendessen die vierte Dissoziationskonstante bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine 0,1-n. Lsg. von Kaliumferrocyanid bereitet, die CO_2-frei war und bei 18° ein Leitvermögen von $1{,}10^{-6}$ hatte. Die Wasserstoffionenkonz. dieser Lsg. wurde colorimetrisch bestimmt. Nach der Darst. reagierte die Lsg. sauer gegen Phenolphthalein. Der Wasserstoffexponent betrug 7,3. Der Hydrolysegrad ist unmeßbar klein. Nach 25 Minuten reagierte die Lsg. schwach alkalisch auf Phenolphthalein, was auf eine Oxydation durch Luftsauerstoff zurückgeführt wird, um so mehr als die Veränderung zuerst an der Oberfläche der Fl. eintritt. Da es zwei Isomere von Kaliumferrocyanid gibt, so kann deren Alkalität verschieden sein. Doch ergab sich, daß das nicht der Fall ist; die Eigenschaften der Lsgg., auch das Leitvermögen, unterscheiden sich nicht voneinander, so daß die Lsg. nur durch die Farben unterschieden sind. Da sich so der Hydrolysegrad des Salzes als der Best. unzugänglich erwiesen hatte, wurde die Dissoziationskonstante auf andere Weise gemessen. Zu 25 ccm 0,1-n. Kaliumferrocyanid wurde eine bekannte Menge HCl gefügt. Unmittelbar nach der Vermischung wurde die H-Ionenkonz. mit Dimethylgelb als Indicator bestimmt. Die Lsgg. werden durch Verd. stärker alkalisch. Die Dissoziationskonstante $K_4 = \frac{[H^{\cdot}][H_3Fe(CN)_6'''']}{[Fe(CN)_6''''']}$ nimmt mit abnehmender Konz. ab. Sie ist etwa $5{,}10^{-4}$, also von der gleichen Ordnung wie die der Salicylsäure. Die dritte Dissoziationskonstante der Säure läßt sich nicht colorimetrisch bestimmen, da wegen ihres relativ großen Wertes der relative Fehler zu groß wird. Vf. hat daher Leitfähigkeitstitrationen von Kaliumferrocyanid mit HCl ausgeführt. Die Knicke der erhaltenen Kurven sind nicht scharf. Man kann aus dem Knicke schließen, daß nicht nur die vierte, sondern auch die dritte Dissoziationskonstante recht klein ist, wie es nach den Potentialmessungen in sauerer Lsg. zu erwarten war. Dagegen ist Ferrocyanwasserstoff selbst stark sauer, d. h. die Funktion des ersten Wasserstoffatoms die einer starken Säure. Infolgedessen bedingt Ansäuern eine Herabsetzung der Ferrocyanidionenkonz. (Chem. Weekblad **16**. 1406—15. 8/11, [Mai] 1919. Utrecht, Pharmazeut. Lab. d. Univ.) Byk.

A. Béhal, *Über die Isolierung und Charakterisierung der Alkohole in Form der Allophanate.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 473—82. — C. **1919**. III. 488.) J. Meyer.

George Macdonald Bennett, *Die Nitrierung des Diphenyläthylendiamins.* Die enge Beziehung zwischen Diphenyläthylendiamin und Monomethylanilin ließ erwarten, daß man aus ersterem ein dem Trinitrophenylmethylnitroamin entsprechendes Octanitroderivat erhalten kann, was durch den Versuch bestätigt wurde. Als Nebenprodukt entsteht ein Hexanitroderivat, das dem *Tetranitrodiphenyläthylendiamin* von Mills (Journ. Chem. Soc. London **77**. 1020; C. **1900**. II. 635) sehr ähnlich ist; wahrscheinlich sind diese beide Verbb. Tetra- und *Dinitrodiphenyläthylendinitroamin.* — *Diphenyläthylendiamin*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot)_2$, aus Äthylendichlorid und 4 Mol. Anilin bei $^3/_4$std. Kochen; $C_{14}H_{18}N_2 \cdot H_2SO_4$, Nadeln mit $1H_2O$ aus W., wl. in k. W. — *2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenyläthylendinitroamin*, $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$, aus 15 g Diphenyläthylendiaminsulfat in 100 g 97%ig. H_2SO_4 bei langsamen Einlaufen in 60 ccm HNO_3 (D. 1,52) bei 30—35°; die Temp. wird langsam gesteigert und 1 Stde. bei 80° gehalten; dasselbe Ergebnis erhält man mit rauchender H_2SO_4 und 8 Mol. HNO_3; gelbliches Krystallpulver aus Aceton, F. 213° (Zers.), unl. in organ. Fll. außer Essigester, Aceton, ll. in Nitrobenzol; beim Erhitzen mit konz. NaOH entsteht Pikrinsäure. — *Hexanitrodiphenyläthylendiamin* (Tetranitrodiphenyläthylendinitroamin, $C_{14}H_{10}O_{12}N_8$, amorphes, kanariengelbes Pulver, aus Eg. durch W. gefällt, F. 70° (Zers.), ll. in Aceton, Essigester, Nitrobenzol, unl. in Chlf., Bzl., CCl_4,

PAe., wird aus der Mutterlauge der Octanitroverb. isoliert. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 576—78. Juni [2/5.] 1919. London, E. C. 1. City Road.) FRANZ.

Kurt H. Meyer, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther.* Gemeinsam mit **Gottlieb Billroth**. Beim *Nitrieren* der *Phenoläther* erhält man tieffarbige Lsgg., aus denen sich mit wss. Überchlorsäure gut krystallisierte Salze gewinnen lassen. Analyse, quantitative Titration und die Reduktion zu Diphenylaminderivaten lassen keinen Zweifel, daß nur folgende beiden Formeln in Betracht kommen:



Vf. gibt der zweiten Formel wegen der intensiven Farben der Salze den Vorzug. Die freie *Dianisylsalpetersäure*, von der sich diese Salze ableiten, konnte bis jetzt nicht erhalten werden. In allen Fällen, in denen man sie hätte erwarten sollen, entstand Dianisylstickstoffoxyd. Bei der Einw. von HNO_3 auf Phenoläther konkurrierten zwei Rkk., die Nitrierung und die B. von Derivaten der Dianisylsalpetersäure. Nur beim Resorcin ist eine ähnliche Verb., Resazurin, erhalten worden. (Ztschr. f. angew. Ch. **32**. 363. 18/11. [7/8.] 1919. München.) JUNG.

August Darapsky, *Über Hydrazinosäuren.* (*III. Abhandlung.*) (II. Abhandlung: Journ. f. prakt. Ch. [2] **97**. 182; C. **1919**. I. 86.) Vf. untersucht in vorliegender Arbeit optisch-aktive Hydrazinosäuren hinsichtlich der „WALDENschen Umkehrung" bei Umwandlung der Hydrazinogruppe. l-Phenylchloressigsäure lieferte eine entgegengesetzt drehende *d-Hydrazinophenylessigsäure*, und in gleicher Weise wurde *l-Hydrazinophenylessigsäure* aus d-Phenylchloressigsäure erhalten. Die Spaltung der racemischen Hydrazinophenylessigsäure gelingt nach Einführung eines Benzalrestes durch halbe Neutralisation mit Morphin, liefert aber nur geringe Ausbeuten der *d-Benzalhydrazinophenylessigsäure*. Bei der Umwandlung des aktiven salzsauren Hydrazinophenylessigesters in den *Nitrosohydrazinophenylessigester* trat teilweise Racemisation ein, u. optisch reine aktive Phenylazidoessigsäure konnte auch durch Spaltung der racemischen Säure nicht erhalten werden. Der aus linksdrehendem Nitrosoester durch Erhitzen entstehende Aminoester erwies sich als optisch inaktiv. Die konfigurativen Beziehungen konnten also auf diesem Wege nicht bestimmt werden. Dagegen scheint die Umwandlung des Nitrosoesters in den Azidoester ohne wesentliche Racemisation zu verlaufen. Salzsaurer Hydrazinoester, Nitrosoester und Azidoester drehen in gleichem Sinne wie die zugrunde liegende Hydrazinosäure. Ferner wurde nachgewiesen, daß aus d-Phenylchloressigsäure sowohl direkt mittels Natriumazid, wie auf dem Umweg über die Hydrazinosäure *l-Phenylazidoessigsäure* entsteht. Durch Einw. von Chlor wird Hydrazinophenylessigsäure in Phenylchloressigsäure zurückverwandelt, doch entstand aus d-Hydrazinophenylessigsäure inaktive Phenylchloressigsäure.

Experimenteller Teil. *d-Phenylchloressigsäure.* Aus d,l-Phenylchloressigsäure durch halbe Neutralisation mit Morphin. F. 60—61°. $[\alpha]_D^{20} = +191,86°$ in Bzl. (0,1974 g Substanz in 8,9274 g Lsg.). — *l-Phenylchloressigsäure.* Krystalle aus PAe. $[\alpha]_D^{20} = -191,28°$ in Bzl. (0,1980 g Substanz in 8,9188 g Lsg.). — *d-Hydrazinophenylessigsäure*, $C_8H_{10}O_2N_2 = NH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus l-Phenylchloressigsäure und Hydrazinhydrat in absol. A. Hygroskopische Blättchen aus W. F. 183—184°. $[\alpha]_D^{20} = +158,02°$ in n. Salzsäure (0,3010 g Substanz in 10,3336 g Lsg.). — *l-Hydrazinophenylessigsäure*, $C_8H_{10}O_2N_2 = NH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus d-Phenylchloressigsäure und Hydrazinhydrat in absol. A. Weiße, hygroskopische Blättchen aus W. F. 183—184°. $[\alpha]_D^{20} = -157,81°$ in n. Salzsäure (0,3028 g Substanz in 10,3196 g Lsg.). — *d-Benzalhydrazinophenylessigsäure*. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus d-Hydrazinophenylessigsäure und Benzaldehyd. Weiße

Nadeln aus verd. A. F. 136—138°. $[\alpha]_D^{20} = +166,48°$ in Aceton (0,2034 g Substanz in 8,0502 g Lsg.). — *l-Benzalhydrazinophenylessigsäure*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Analog aus l-Hydrazinophenylessigsäure. Krystalle aus verd. A. F. 136—138°. $[\alpha]_D^{20} = -166,98°$ in Aceton (0,1046 g Substanz in 7,9592 g Lsg.).

d,l-Hydrazinophenylessigsäure, $NH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus d,l-Phenylchloressigsäure oder d,l-Phenylbromessigsäure und Hydrazinhydrat in absol. A. Farblose Blättchen aus Wasser. F. 189—190°. — *d,l-Benzalhydrazinophenylessigsäure*, $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus vorstehender Säure und Benzaldehyd. Weiße Nädelchen aus A. F. 150°. — *Chininsalz*, $C_{35}H_{38}O_4N_4$. Weiße Nadeln aus A. F. 170—172°. Läßt sich nicht in Salze der optisch-aktiven Säuren zerlegen. — *d,l,o-Oxybenzalhydrazinophenylessigsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus d,l-Hydrazinophenylessigsäure u. Salicylaldehyd. — *Chininsalz*. Weiße Nadeln aus A. F. 183°. — *d,l,p-Methoxybenzalhydrazinophenylessigsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Analog mit Anisaldehyd. Farblose Nädelchen aus A. F. 131—133°. — *Chininsalz*. Krystalle aus A. F. 161 bis 163°, wl. in k. A. — *d-Benzalhydrazinophenylessigsäure*, Aus d,l-Benzalhydrazinophenylessigsäure mittels des Morphinsalzes. F. 136—138°. $[\alpha]_D^{20} = +166,54°$ in Aceton (0,1896 g Substanz in 8,0154 g Lsg.). — *Morphinsalz*. Farblose, meist sechseckig begrenzte, wahrscheinlich rhombische Blättchen.

d-Hydrazinophenylessigsäureäthylesterhydrochlorid, $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = HCl, NH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus d-Hydrazinophenylessigsäure mit A. u. HCl. Weiße Nadeln aus A. + Ä. F. 148—150°. $[\alpha]_D^{20} = +96,28°$ in absol. A. (0,2064 g Substanz in 8,0636 g Lsg.). — *l-Hydrazinophenylessigsäureäthylesterhydrochlorid*. Analog der d-Verb. Krystalle aus A. + Ä. F. 148—150°. $[\alpha]_D^{20} = -96,27°$ in A. (0,2068 g Substanz in 8,0642 g Lsg.). — *d-Nitrosohydrazinophenylessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_3N_3$. Aus d-Hydrazinophenylessigsäureesterhydrochlorid und Natriumnitrit in W. unter teilweiser Racemisation. Wurde nicht optisch rein erhalten. Farblose Nadeln aus A. — *d-Azidophenylessigsäureäthylester*. Aus vorstehendem Ester bei der Wasserdampfdest. bei Ggw. von Schwefelsäure. Wurde nicht optisch rein erhalten. Farbloses Öl. Kp.$_{12}$ 140°. — *l-Nitrosohydrazinophenylessigsäureäthylester*. Analog der d-Verb. Wurde nicht optisch rein erhalten. — *l-Azidophenylessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Analog der d-Verbb. Wurde nicht optisch rein erhalten. Kp.$_{11}$ 137°. — Optisch-aktiver Nitrosohydrazinophenylessigester liefert beim Erhitzen unter völliger Racemisation *d,l-Aminophenylessigester*. Kp.$_{16}$ 149°. — *d,l-Phenylazidoessigsäure*, $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$. Aus d,l-Phenylchloressigsäure oder besser Phenylbromessigsäure in Sodalsg. mit Natriumazid. Krystalle aus Bzl. oder W. F. 98—102°. — *l-Phenylazidoessigsäure*. Analog aus d-Phenylchloressigsäure. Weiße Blättchen aus Bzl. F. 100—101°. Wurde vermutlich nicht rein erhalten. — d,l-Phenylazidoessigsäure läßt sich mit Hilfe des Brucin- und Morphinsalzes teilweise in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Salze der d,l-Phenylazidoessigsäure: *Chininsalz*. Zu Warzen vereinigte Nadeln aus W. — *Chinidinsalz*. Krystalle aus W. — *Cinchoninsalz*. Zu Rosetten vereinigte Nadeln aus W. — *Brucinsalz*. Zu Büscheln vereinigte Nadeln. — *Morphinsalz*. Zu Sternen vereinigte Nadeln aus W. oder A. — d-Hydrazinophenylessigsäure liefert mit Chlor in Salzsäure d,l-Phenylchloressigsäure. — l-Hydrazinophenylessigsäureäthylesterhydrochlorid liefert mit Chlor vorwiegend d,l-Phenylchloressigester neben wenig linksdrehendem Ester. — *d-Phenylchloressigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$. Aus d-Phenylchloressigsäure mit A. und Schwefelsäure. Bei der Veresterung mit Diazoäthan entsteht ein schwächer drehendes Prod. Farbloses Öl. Kp.$_{19}$ 138°. $[\alpha]_D^{20} = +121,05°$ in A. (0,5942 g Substanz in 8,0926 g Lsg.). Enthält vielleicht noch racemischen Ester. — *l-Phenylchloressigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Analog erhalten. Kp.$_{16}$ 136°. $[\alpha]_D^{20} =$

—108,45° in A. (0,5148 g Substanz in 8,0542 g Lsg.). Enthält noch racemischen Ester. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **99**. 179—231. August 1919. Heidelberg und Cöln, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

E. Winterstein, *Über die Konstitution des Surinamins.* (Berichtigung.) Erwähnung einer in der früheren Arbeit (Ztschr. f. physiol. Ch. **105**. 20; C. **1919**. III. 428) nicht zitierten Synthese des Surinamins von E. Fischer u. Lipschitz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 360; C. **1915**. I. 985). (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 314—15. 25/9. [6/7.] 1919. Zürich, agrikulturchem. Lab. der eidgen. techn. Hochschule.) Guggenheim.

Julius v. Braun und **Georg Kirschbaum**, *Aromatische Analoga des Novocains.* Das bereits früher von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1720; C. **1919**. III. 814) beschriebene *N-[β-Benzoyloxyäthyl]-N-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, sowie die neuerdings dargestellten Verbb. *N-Methyl-N-[β-benzoyloxyäthyl]-p-phenylendiamin*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, *N-Methyl-N-[(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-anilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, *N-Methyl-[β-(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-p-phenylendiamin*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, u. *β-(m,m'-Diaminobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3{}^1(NH_2)_2{}^{3,5}$, sollten auf ihre anästhesierende Wirksamkeit geprüft werden. Die drei erstgenannten Körper sind indes infolge ihrer geringen Basizität, der vierte infolge seiner geringen Beständigkeit für pharmakologische Unterss. ungeeignet. Was das [β-(m,m'-Diaminobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin betrifft, so hat ein mit ihm durchgeführter Vers. ergeben, daß es in seiner anästhetischen Wrkg. nicht hinter dem Novocain zurücksteht, wahrscheinlich sogar etwas stärker ist. — *p-Nitrosoverb. des N-[β-Benzoyloxyäthyl]-methylanilins*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Bei der Nitrosierung des Benzoyloxyäthylmethylanilins in saurer Lsg. Hellgrünes Pulver aus A. + Ä.; F. 90°. — *Hydrochlorid.* Dickes Öl. — *N-Methyl-N-[β-benzoyloxyäthyl]-p-phenylendiamin*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Bei der Reduktion der Nitrosoverb. mit Zinnchlorür in der üblichen Weise. Nadeln aus A. + PAe.; F. 56°; zeigt die gleichen Farbenrkk. wie das as. Dimethyl-p-phenylendiamin. — *Hydrochlorid.* Ll. in A.; dissoziiert teilweise in wss. Lsg. — *Acetylverb.* Krystalle aus A.; F. 152°; zwl. in A. — *[β-(p-Nitrobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 1 Mol. β-Chlor- oder β-Bromäthylmethylanilin u. 1,5 Mol. p-nitrobenzoesaurem Natrium bei 140—150°. Gelbe Nadeln aus A.; F. 70°; wl. in A. — *Hydrochlorid.* Farblos; wl. in W. und A. — *Pikrat.* F. 177°; wl. in A. — *Jodmethylat.* Orangerot; F. 144° (Zers.). — *N-Methyl-N-[(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-anilin*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Bei der Reduktion der Nitroverb. mit Zinnchlorür in salzsaurer Lsg. Blättchen aus A.; F. 112°; zwl. in A. — *Acetylverb.* Schm. bei 132°; wl. in A. — *p-Nitrosoverb. des [β-(p-Nitrobenzoyloxy)-äthyl] methylanilins*, $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus dem salzsauren p-Nitrobenzoyloxyäthylmethylanilin in Salzsäure mit Natriumnitrit. Schm. bei 105—106°. — *N-Methyl-[β-(p-aminobenzoyloxy)-äthyl]-p phenylendiamin*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$. Bei der Zinnchlorürreduktion der Nitrosoverb. Fest; schm. bei 98°; ll. in A., weniger l. in Ä.; swl. in PAe. Färbt sich an der Luft schnell blau. — *Hydrochlorid.* Sll. in W. und A. — *Diacetylverb.* Schuppen aus A.; F. 146°. — *N-[β-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Aus Chloräthylmethylanilin und 3,5-dinitrobenzoesaurem Natrium bei 150°. Tiefroter Nd. aus Chlf. + A.; F. 121°. — *[β-(m,m'-Diaminobenzoyloxy)-äthyl]-methylanilin*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$. Aus der Dinitroverb. mittels Zinnchlorürreduktion. Krystalle aus A. + PAe.; F. 80°. — *Hydrochlorid.* Ist zerfließlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2011—15. 8/11. [2/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) Schmidt.

L. Vanino und **F. Mussgnug**, *Über verschiedene Wismutverbindungen.* Zur Darst. therapeutisch verwendbarer Wismutverbb. kann zweckmäßig Wismutmannit-

lsg. in Anwendung kommen. Mit Hilfe dieser im Verhältnis $1 Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O \cdot 1 C_6H_{14}O_6$ gemischten Lsg. konnten dargestellt werden: *Anhydromethylencitronensaures Wismut*, $(C_7H_6O_7)Bi_2 \cdot 6 H_2O$, mit Citarinlsg. (anhydromethylencitronensaurem Na), weiß, geruchlos, *diäthylmalonsaures Wismut*, $(C_7H_{10}O_3)_3Bi_2$, aus diäthylmalonsaurem Na, weißer, undeutlich krystallinischer Nd., *mandelsaures Wismut*, $(C_8H_7O_3)_3Bi$, weiße, undeutlich krystallinische Substanz, fast unl. in W., Ä., Aceton, wl. in w. A., F. 210—215° unter Zers., *vanillinsaures Wismut*, $(C_8H_7O_4)_3Bi \cdot 2 H_2O$, aus Vanillinsäure u. Na_2CO_3, gelblichweiße, warzige Krystalle, *zimtsaures Wismut*, $(C_9H_7O_2)_3Bi \cdot 3 H_2O$, aus zimtsaurem Na, warzige Krystalle. Zur Darst. von essigsaurem Bi erhitzt man 3 g Bi_2O_3 oder Bi_2O_5 mit Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler und läßt erkalten. (Arch. der Pharm. **257**. 267—69. 4/10. 1919.) MANZ.

W. Dilthey und **Th. Böttler**, *Enol- und Ketoformen ungesättigter 1,5-Diketone.* (*Über Pyryliumverbindungen*, V.; IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1195; C. **1919**. III. 337.) Das aus Benzalacetophenon und Desoxybenzoin nach KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. **281**. 49; C. **94**. II. 659) entstehende *α,ε-Dioxo-α,γ,δ,ε-tetraphenylpentan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, liefert durch Oxydation mit $FeCl_3$ das Pyryliumsalz, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : OCl \text{——} C \cdot C_6H_5 \\ | \qquad\qquad \| \\ C_6H_5 \cdot C : C(C_6H_5) \cdot CH \end{matrix} + FeCl_3$ (vgl. DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. [2] **95**. 113; C. **1917**. II. 468), das durch h. W. unter B. der *ψ*-Base zerlegt wird, die ein Analogon der früher als Pyranole beschriebenen Verbb. darstellt, aber als *α-Oxy-ε-oxo-α,γ,δ,ε-tetraphenyl-α,γ-pentadien*, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, angesprochen wird. Diese Enolform gibt mit Na-Alkoholat die Ketoform $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, die mit überschüssigem, alkoh. Alkali die Enolform zurückbildet. Enol und Keton geben jedoch dieselben Acetylderivate u. Monosemicarbazone, die sich vom Keton ableiten; ein Disemicarbazon konnten die Vff. nicht darstellen. Im chemischen Verhalten stimmen Enol und Keton im allgemeinen überein, jedoch reagiert das Keton langsamer, insbesondere liefert das Enol mit Brom in A. bei 30° in zwei Tagen quantitativ eine um 2 H ärmere Verb.

2,3,4,6-Tetraphenylpyryliumchlorid-$FeCl_3$-Doppelsalz. Aus einer h. Lsg. von *α,ε*-Dioxo-*α,γ,δ,ε*-tetraphenylpentan in Eg. und Acetanhydrid oder Acetylchlorid beim Zusatz von $FeCl_3$ Hydrat. Braungelbe Prismen, aus Eg. bei Ggw. von Acetanhydrid und $FeCl_3$, F. 186°, wl. in W. unter Zers. — *α-Oxy-ε-oxo-α,γ,δ,ε-tetraphenyl-α,γ pentadien.* Beim Erwärmen der vorigen Verb. mit viel W. und Ä. bis zur völligen Lsg. Gelbliche Nadelbüschel aus Ä., F. 112—113°, zl. in Aceton, Bzl., Pyridin, schwerer in Ä. und Gasolin, unl. in W. Die Lsgg. in CH_4O und C_2H_6O sind fast farblos, die in Eg. und Acetanhydrid intensiv gelb. In konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Fluorescenz l., die Lsg. wird durch W. zers. Unl. in wss. Alkali, l. in alkoh. Alkali mit permanganatroter Farbe. Gibt in alkoh. Lsg. beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Na-Alkoholat die desmotrope Ketoform. Sehr schwach basisch; liefert kein Pikrat. Bildet, gel. in Eg., das Pyryliumeisenchlorid (s. o.) glatt zurück. Mit alkoh. NH_3 entsteht bei 5—10° das bekannte 2,3,4,6-Tetraphenylpyridin, Nadeln aus A., F. 182°. Das Enol wird, in Aceton oder Pyridin gel., durch $KMnO_4$ rasch zu Benzoylameisensäure (*Phenylhydrazon*, F. 160—161°), Benzoesäure und Benzil oxydiert.

Salze: $C_{29}H_{21}O \cdot Br + HBr$. Aus dem Enol und HBr in Bzl. Gelbe Prismen aus Aceton + Bzl. + HBr. F. 233—235° (Zers.), verliert leicht HBr. — $C_{29}H_{21}OBr$. Durch Umkrystallisieren der vorigen Verb. aus Aceton + Gasolin. Orangerote Prismen, F. 237—238°. — $C_{29}H_{21}OBr_3$. Aus Enol oder Keton, gel. in Eg. + HBr, und Brom. Gelbe Nadeln, F. 217°. — $C_{29}H_{21}OJ_3$. Aus Enol in Eg. u. HI. Braune Nadeln, F. 218°. — $C_{29}H_{21}OClO_4$. Kanariengelbe Nadeln aus Eg. + Acetanhydrid

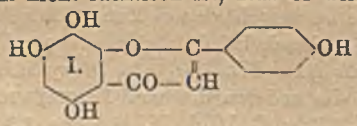
+ $HClO_4$. F. 261°. — $C_{29}H_{21}OCl$ + $ZnCl_2$. Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 295 bis 296°. — $(C_{29}H_{21}O)_2SnCl_6$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 134—135°. — $(C_{29}H_{21}O)_2PtCl_6$. Orangegelbe Blättchen aus A., F. 229—230° (Zers.).

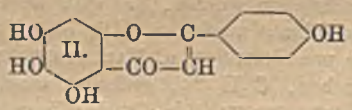
α,ε-Dioxo-α,γ,δ,ε-tetraphenyl-γ-penten. Die Suspension des Enols in Methylalkohol wird mit der Lsg. von 1 At.-Gew. Na in CH_4O gelinde erwärmt, worauf sich die Ketoform quantitativ ausscheidet. Farblose Nadeln aus A., F. 142—143°, durchweg schwerer l. als das Enol. Die keine Fluorescenz zeigende Lsg. in konz. H_2SO_4 ist im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün. Die Ketoform wird beim Lösen in viel alkoh. Kali in die Enolform zurückverwandelt, das ausfällt, wenn die Lsg. in mit Ä. überschichtete 30%ig. Essigsäure eingegossen wird. Liefert mit alkoh. NH_3, mit Brom in A., $KMnO_4$, $FeCl_3$ u. Semicarbazid dieselben Prodd. wie die Enolform, aber viel langsamer.

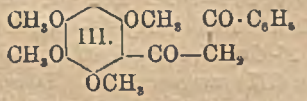
Monosemicarbazon, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus dem Enol oder dem Keton in Pyridin und Semicarbazidhydrochlorid nach längerem Stehen. Swl. Prismen aus Bzl., F. 225—226°. *Acetylderivat*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Enol oder Keton beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat. Nadeln aus A., F. 172—173°, wl. in konz. H_2SO_4; wird erst nach Kochen mit alkoh. Kali und Ansäuern von $FeCl_3$ gefärbt.

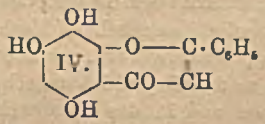
Verb. $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown}}{C{=}C} \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (?). Entsteht bei 30° rasch und quantitativ durch Einw. von Brom in A. auf das Enol, langsamer auf das Keton; aus dem Perbromid (s. o.) und A. bei 30° oder beim Erwärmen desselben mit W. u. Ä. Grüngelbliche Prismen aus A., F. 166—167°, unl. in W., wl. in A., leichter in Pyridin, l. in konz. H_2SO_4 ohne Fluorescenz, ziemlich beständig gegen Brom, $KMnO_4$, Semicarbazid, alkoh. Kali. *α-Semicarbazon des α,ε-Dioxo-α,γ,δ,ε-tetraphenylpentans*, $C_{30}H_{27}O_2N_3$, F. 238—239°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2040—54. 8/11. [9/10.] 1919. Erlangen, Chem. Univ.-Lab.) Ilberg.

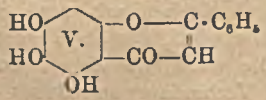
G. Bargellini, *Über das 1,2,3-Trioxyflavon. Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Scutellareins.* Die früher (Gazz. chim. ital. **45**. I. 69; C. **1915**. I. 1125) beschriebene Synthese des *Scutellareins* erlaubte noch keine Entscheidung zwischen den beiden Konstitutionsformeln I. u. II. für diese Verb. Vf. hat in dieser Arbeit 2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon mit Benzoesäuremethylester und Natrium kondensiert und das erhaltene *Tetramethoxybenzoylacetophenon* (III.) analog der früher beschriebenen Scutellareinsynthese mit Jodwasserstoffsäure verseift. Auch hier ist die B. zweier isomerer Trioxyflavone (IV. u. V.) möglich, zwischen denen zunächst nicht zu entscheiden ist, von denen das eine (IV.) aber das von Nierenstein (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 499; C. **1912**. I. 1119) auf anderem Wege erhaltene Oxychrysin ist. Da das in vorliegender Arbeit dargestellte Trioxyflavon mit dem Oxychrysin nicht identisch ist, muß es demnach 1,2,3 Trioxyflavon von der Formel V.

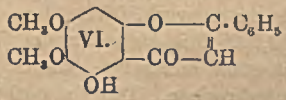










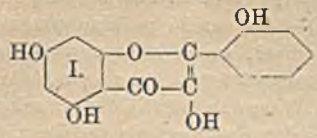


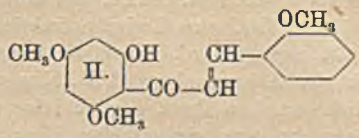
sein. Daß bei der hier benutzten Rk. das 2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon nur das eine der beiden möglichen Trioxyflavone entsteht, erklärt sich dadurch, daß das in 6-Stellung stehende Methoxyl infolge sterischer Verhältnisse leichter verseift wird als die übrigen Methoxylgruppen. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde dadurch bestätigt, daß es gelang, bei gelinderer Einw. von Jodwasserstoffsäure das entsprechende Trimethoxyflavon (analog V.) zu erhalten. Hieraus kann man durch Analogie folgern, daß das früher synthetisierte *Scutellarein* die Konstitution II. besitzt.

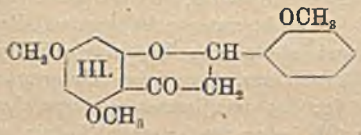
Experimentelles. *2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon.* Aus 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol mit Acetylchlorid bei Ggw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Kp. ca. 310°. Krystalle aus verd. A. F. 48—50° (nicht wie Nierenstein angibt 92—93°). — *2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon*, $C_{19}H_{20}O_6$ (III.). Aus vorstehender Verb. und Benzoesäuremethylester mit Natrium in Xylol. Gelbliche, prismatische Nadeln aus A. F. 110—112°; unl. in W., ll. in Eg. und h. A. Wird von konz. Schwefelsäure rot gefärbt. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. — *1,2-3-Trioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_5$ (V.). Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Wird am besten über sein Acetylderivat gereinigt. Gelbes, krystallinisches Pulver aus A. oder Eg. Bräunt sich bei 240—250°. F. 262 bis 266°; wl. in W., aber ll. mit intensiv gelber Farbe in Boraxlsg., zwl. in h. A., zll. in Eg., swl. in Ä., Bzl. und Chlf. Gelb l. in konz. Schwefelsäure, rotbraun in Natronlauge, in Sodalsg. zuerst grün, dann rotbraun. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid grünbraune, mit Barytwasser grüne Färbung. Die alkoh. Lsg. gibt mit Natriumamalgam grüne, flockige Abscheidung. — *Diacetylverb.*, $C_{19}H_{14}O_7$. Aus vorstehender Verb. mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Gelbliche Nadeln aus verd. Eg. F. 198—200°; sll. in A. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. — *Triacetylverb.*, $C_{21}H_{16}O_8$. Analog bei längerem Kochen. Farblose Nadeln aus A. F. 190—192°; ll. in h. Eg., zll. in A. Gelb l. in konz. Schwefelsäure. — *1-Oxy-2,3-dimethoxyflavon*, $C_{17}H_{14}O_5$ (VI.). Aus 1,2,3 Trioxyflavon mit Diazomethan in Ä. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol. F. 155—156°. Die alkoh. Lsg. gibt mit wenig Eisenchlorid rote, mit einem Überschuß grünliche Färbung. — *1,2,3-Trimethoxyflavon*, $C_{18}H_{16}O_5$ (analog V.). Aus 2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon bei kurzem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Gelbe Nadeln aus A. F. 165—166°. Gelb l. in konz. Schwefelsäure. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 47—63. 15/9. 1919. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

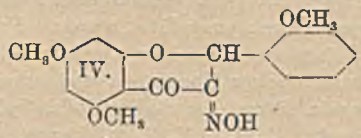
G. Bargellini und E. Peratoner, *Über das 1,3,2'-Trioxyflavonol. Untersuchungen über die Synthese des Datiscetins.* Aus *Datisca cannabina* ist ein Glucosid, *Datiscin*, isoliert worden, das durch Säuren in Rhamnose und *Datiscetin* gespalten wird. Die Widersprücke, die sich in der Literatur über das Datiscetin finden, erklären sich offenbar daraus, daß unter diesem Namen zwei verschiedene Verbb. beschrieben werden, die sich als Glucoside in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze vorfinden. Die eine Verb. ist wahrscheinlich diejenige vom F. 237°, die von Schunck u. Marchlewski (Liebigs Ann. **278**. 346) als Dioxydimethoxyxanthon, $C_{15}H_{12}O_6$, gedeutet worden ist, die anderen die von Leskiewics und Marchlewski (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1599; C. **1914**. II. 141) als *1,3,2'-Trioxyflavonol* (I.) angesehene Verb. $C_{15}H_{10}O_6$ vom F. 268—269°. Die Vff. haben jetzt versucht, letztere Verb. synthetisch darzustellen. Aus 2-Oxy-4,6 dimethoxyacetophenon und Salicylaldehydmethyläther wurde *2'-Oxy-4',6',2-trimethoxychalkon* (II.) gewonnen und in das entsprechende Flavanon (III.) umgewandelt. Dieses wurde in eine Isonitrosoverb. (IV.) übergeführt und durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in *1,3,2'-Trimethoxyflavonol* (V. oder VI.) verwandelt, das als Trimethyläther des Datiscetins anzusehen wäre. An dieser Stelle wurde die Arbeit durch den Krieg unterbrochen. Die Entmethylierung dieser Verbindung und damit die Syn-

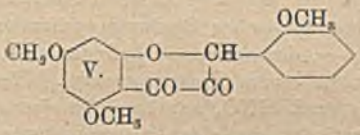
these und endgültige Konstitutionsaufklärung des Datiscetins soll später ausgeführt werden.

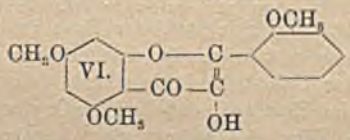






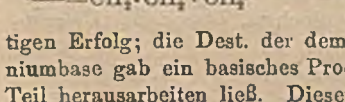






Experimentelles. *2'-Oxy-4',6',2-trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_5$ (II.). Aus 2-Oxy-4,6-dimethoxyacetophenon u. o-Methoxybenzaldehyd in A. unter Zusatz von starker Natronlauge. Kanariengelbe Krystalle aus Methylalkohol. F. 106—108°. Orangerot l. in konz. Schwefelsäure. — *1,3,2'-Trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{18}O_5$ (III.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit A. und verd. Salzsäure (30 Stdn.). Farblose Nadeln aus A. F. 124—125°. Gelbbraun l. in konz. Schwefelsäure. — *1,3,2'-Trimethoxyisonitrosoflavanon*, $C_{18}H_{17}O_6N$ (IV.). Aus vorstehender Verb. in A. bei Zusatz von Amylnitrit und Salzsäure. Hellgelbe Krystalle aus Bzl. F. 189—190° unter Zers. — *1,3,2'-Trimethoxyflavonol* (VI.). Aus vorstehender Isonitrosoverb. in Eg. beim Kochen mit verd. Schwefelsäure. Hellgelbe Nadeln aus A., Bzl. oder verd. Eg. F. 158—160°; l. in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. (Gazz. chim. ital. **49**. II. 64—69. 15/9. 1919. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Julius v. Braun und **Ludwig Neumann**, *meta-Ringschlüsse in der Benzolreihe. I. Reduktion des Julolidinchlormethylats.* Wie v. Braun, Heider und Wyczatkowska (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1215; C. **1918**. II. 728) gezeigt haben, gibt das Julolidinjodmethylat bei der Reduktion mit Natriumamalgam als Hauptprod. Julolidin und in geringerer Menge ein tertiäres Amin $C_{13}H_{19}N$, dem die nebensteh. Formel erteilt wurde. Es wurde damals versucht, diese Formel durch Abbau zu stützen, indes ohne richtigen Erfolg; die Dest. der dem Jodmethylat $C_{13}H_{19}N, CH_3J$ entsprechenden Ammoniumbase gab ein basisches Prod., aus welchem sich zwar ein leidlich konstant sd. Teil herausarbeiten ließ. Dieser stimmte leidlich auf die Formel $C_{14}H_{21}N$ einer ungesättigten Base, erwies sich aber als zu wenig einheitlich u. in seinen Derivaten als zu wenig krystallfreudig, um als Ausgangsmaterial für einen weiteren Abbau zu dienen. Die Vff. haben die Abbauverss. aufgenommen u. die erhaltenen Prodd. mit Rücksicht auf ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temp. unter sehr niedrigen Drucken destilliert. Die nach dem früheren Verf. dargestellte *Base* $C_{13}H_{19}N$ verflüchtigt sich bei 87—89° unter 0,01 mm völlig farblos und kann in gut verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahrt werden. Sein *Jodmethylat* schm. nicht bei 200°, wie früher angegeben, sondern bei 178°. Wenn man dieses Jodmethylat $C_{13}H_{19}N, CH_3J$ mit Ag_2O entjodet, die wss. Lsg. des Ammoniumhydroxyds auf dem Wasserbade zum Sirup eindampft, diesen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert und das Destillat (Kp.$_{ca.\ 20°}$ 150—230°) nach dem Trocknen im

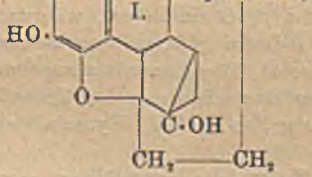


Vakuum der Quecksilberpumpe fraktioniert, so erhält man unter 0,01 mm Druck bei 145° als Hauptprod. ein Öl, das durch nochmalige Dest. in einen geringen Vorlauf *A* (110—120°), eine Zwischenfraktion *B* (120—140°) und eine Hauptfraktion *C* (145—147°) zerlegt wird. Fraktion *A* ist sauerstofffrei, ungesättigt und dürfte ein Gemisch der Ausgangsbase $C_{13}H_{19}N$ und einer ungesättigten Base sein, die sich vermutlich aus dem Prod. der Fraktion *C* durch Wasseraustritt bildet u. seinerzeit wohl als nicht ganz einheitliches Hauptprod. erhalten wurde, als die Dest. unter höherem Druck ausgeführt wurde. Fraktion *B* ist nicht untersucht worden. Fraktion *C* besteht aus einer *Oxybase* $C_{14}H_{13}ON$ und stellt eine beständige Fl. von glycerinähnlicher Konsistenz und schwachem Geruch dar. Ihre Salze (Chlorhydrat, Platinsalz, Pikrat), sowie ihr *Jodmethylat* sind ölig; das dem letzteren *entsprechende Platinsalz*, $C_{30}H_{52}O_2N_2Cl_6Pt$, krystallisiert aus W. in orangefarbenen Nadeln vom F. 165°. Der Stickstoff der Base ist in nichtaromatischer Bindung vorhanden — die Base gibt keine Rk. der tertiären Aniline —, der Sauerstoff befindet sich, wie aus der Unlöslichkeit in Alkali folgt, nicht in einem Phenolhydroxyl. Hiermit steht im Einklang, daß bei der Oxydation mit verd. HNO_3 nur Isophthalsäure entsteht. Wird das Jodmethylat der Oxybase entjodet und das Ammoniumhydroxyd destilliert, so erhält man in geringen Mengen Trimethylamin u. ein stickstofffreies Spaltungsprod., als Hauptprod. wird die Oxybase zurückgebildet. — Die Vff. diskutieren die Konstitutionsformel der Verb. $C_{13}H_{19}N$ und kommen zu dem Schluß, daß die oben stehende, bereits früher aufgestellte Formel die Eigenschaften der Verb. am besten erklärt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 2015—19. 8/11. [4/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) Schmidt.

Friedrich Hasse, *Über die Methylenblaureduktion durch Glycin.* Die Unters. wurde durch die Beobachtung veranlaßt, daß die Rückstände alkoh. Extrakte aus Leichenteilen, bei denen nach der Vorbehandlung Fermentwrkg. ausgeschlossen ist, bei alkal. Rk. Methylenblau zu reduzieren vermögen. In Vorverss. mit einer großen Anzahl physiologisch vorkommender Substanzen schien sich eine überragende Wirksamkeit des Glykokolls zu ergeben, die auch durch eingehendere vergleichende Verss. bestätigt wurde. Von anderen Aminosäuren ist nur *Kreatin* ihm gleichwertig. Acetaldehyd und Glucose wirken merklich schwächer, Glucosamin ein wenig stärker, Brenzcatechin und Resorcin etwa gleich dem Glycin, Adrenalin und Hydrochinon etwa 10 fach stärker. Da Glycin weder labile H-Atome hat, wie Adrenalin, noch einen O-Acceptor von so einfachem Mechanismus, wie die Aldehyde, läßt sich nur eine Analogie mit den von Strecker (Liebigs Ann. **123**. 363) und Traube (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3145; C. **1911**. II. 1792) beschriebenen Systemen, also das Vorliegen eines oxydoreduzierenden, wahrscheinlich hydroklastischen Systems bei diesem Vorgang annehmen. (Biochem. Ztschr. **98**. 159—76. 31/10. [9/7.] 1919. Göttingen, Pharmakol. Inst. d. Univ.) Spiegel.

Julius v. Braun, *Untersuchungen über Morphiumalkaloide. VI. Die relative Festigkeit des Stickstoffringes im Morphin.* (5. Mitteilung s. v. Braun, Köhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 255; C. **1918**. I. 543.) Die Unterss. über das Verhalten stickstoffhaltiger Ringe bei der Hofmannschen und der Braunschen Aufspaltungsreaktion werden an einem Ringsystem, in welchem ein durch eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen vom aromatischen Kern getrenntes, cyclisch gebundenes Stickstoffatom auftritt, nämlich an Verbb. der Morphinreihe fortgesetzt. Der Stickstoffring des Morphinmoleküls (I.) erweist sich gegen Bromcyan als sehr widerstandsfähig; er wird weniger leicht als die früher untersuchten Basen: Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Dihydroisoindol, Tetrahydroisochinolin, Tetrahydrochinolin und Dihydroindol aufgespalten. Überraschend gering ist dagegen seine Widerstandskraft gegen die Hofmannsche Aufspaltung. Das aus Norkodein und α,ε-Dijodpentan darstellbare *Norkodeiniumpiperidiniumjodid* (II.) wird durch Alkalien in

eine Base $C_{22}H_{27}O_3N$ übergeführt, die nicht dem Kodeintypus, sondern dem Methylmorphimethintypus angehört, also durch Zerreißung des Stickstoffringes in der Morphinhälfte entsteht. Diese Base wird *Methylmorphimethylpiperidin* (III.) genannt, indem für den Rest $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2$— die Bezeichnung „*Methylmorphimethyl*" eingeführt wird. In gleicher Weise führt die Aufspaltung des aus Norkodein und o-Xylylenbromid gewonnenen *Norkodeiniumdihydroisoindoliniumbromids* (IV.) zu dem *Methylmorphimethyldihydroisoindol* (V.) u. die des aus Norkodein u. $\beta.\beta'$-Dijodäther darstellbaren *Norkodeiniummorpholiniumjodids* (IV.) zu dem *Methylmorphimethylmorpholin* (VII.). Nach diesen Ergebnissen ist von den bisher untersuchten Ringsystemen der stickstoffhaltige Morphinring gegen Bromcyan der widerstandsfähigste, beim HOFMANNschen Abbau der wenigst resistente. Daß die drei Aufspaltungsprodd. III., V. und VII. dem Methylmorphimethintypus angehören, kann durch Übertragung der Morpholspaltung des Methylmorphimethins nur wenig scharf bewiesen werden, da das Kochen mit Essigsäureanhydrid hier in sehr unerfreulicher Weise verläuft. Bequem wird aber der Beweis mit Hilfe von Bromcyan geführt. Läßt man dieses auf die Acetylderivate der Aufspaltungsprodd. einwirken, so entsteht kein Cyanacetylnorkodein, $C_{16}H_{14}O(:N\cdot CN)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, das aus den drei Prodd. bei intaktem Morphinring zu erwarten ist, vielmehr werden Verbb. erhalten, die das Bromcyan in den Piperidinring, den Dihydroisoindolring und den Morpholinring der Aufspaltungskörper eingelagert enthalten. Aus dem Acetylderivat des Methylmorphimethylpiperidins entsteht das *ε-Bromamylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)[CH_2]_4\cdot CH_2Br$, u. aus dem Acetylderivat des Methylmorphimethyldihydroisoindols das *ω-Bromxylylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br$. Eine Bestätigung und Ergänzung der chemischen Beweisführung bezüglich der Konstitution der Morphimethylverbb. III., V. und VII. bietet die Unters. ihres physiologischen Verhaltens. Bei dem Methylmorphimethylpiperidin und dem Methylmorphimethyldihydroisoindol tritt überhaupt keine oder nur eine sehr schwache, an Kodein erinnernde Wrkg. ein, während die N-Homologen des Kodeins pharmakologisch dem Kodeintypus entsprechen. Das Methylmorphimethyldihydroindol besitzt anästhetische Wrkg. — Die von v. BRAUN und KINDLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 77; C. **1916**. II. 17) dargestellte Allylbase, $C_{14}H_9O(O\cdot CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_3H_5)_2$, ist als *Diallylmethylmorphimethylamin* zu bezeichnen. *Methylmorphimethin* kann abgekürzt für Methylmorphimeth[yldimethylam]in gesagt werden.



II. $H_2C\langle^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle NJ : C_{16}H_{14}O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

III. $H_2C\langle^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_9O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

IV. $C_6H_4\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle NBr : C_{16}H_{14}O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

V. $C_6H_4\langle^{CH_2}_{CH_2}\rangle N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_9O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

VI. $O\langle^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle NJ : C_{16}H_{14}O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

VII. $O\langle^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_9O(OH)\cdot O\cdot CH_3$

Norkodeiniumpiperidiniumjodid (II.). Aus Norkodein (2 Mol.) und α,ε-Dijodpentan in Chlf. auf dem Wasserbade. Krystalle; F. 272°; fast unl. in k. W.; wl. in h. W. und A. — *Entsprechendes Platinchloriddoppelsalz*, $C_{44}H_{56}O_6N_2Cl_6Pt$. Krystallpulver; F. 215°; kaum l. in sd. W. — *Dihydronorkodeiniumpiperidiniumjodid*, $C_{22}H_{30}O_3NJ$. In entsprechender Weise aus Dihydronorkodein. Schm. bei 271°;

zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Norkodeinderivat. — *Dihydrokodeinjodmethylat*, $C_{10}H_{16}O(OH)(O \cdot CH_3) : N(CH_3)_2 \cdot J$. Schm. bei 235°; ist leichter l. als das Kodeinjodmethylat. — *Methylmorphimethylpiperidin* (III.). Aus Norkodeiniumpiperidiniumjodid in h. W. durch 25%ig. wss. Natronlauge. Säulen; F. 93—94°; ll. in allen Lösungsmitteln. — *Hydrochlorid*. Fest; hygroskopisch. — *$PtCl_4$-Salz*. Pulver; F. 174°; ll. in k. W. — *Jodmethylat*. Öl; wl. in k. W. — *Acetylverb.*, $C_{24}H_{29}O_4N$. Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystalle; F. 87°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *ε-Bromamylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{25}H_{39}O_4N_2Br$. Aus der Acetylverb. in Chlf. durch Bromcyan auf dem Wasserbade. Blättchen aus A.; F. 133—134°; l. in Ä.; läßt sich leicht entacetylieren; tauscht das Brom gegen basische Reste, gegen den Rest $\cdot O \cdot C_6H_5$ etc aus. — *Norkodeiniumdihydroisoindoliniumbromid* (IV.). Aus Norkodein und o-Xylylenbromid in Chlf. auf dem Wasserbade. Nadeln; F. 262°; ll. in W. und A. — *Entsprechendes Platinchloriddoppelsalz*, $C_{50}H_{62}O_8N_2Cl_6Pt$. Schm. bei 233°; etwas l. in W. — *Methylmorphimethyldihydroisoindol* (V.). Aus dem Bromid durch Alkali. Weiße Flocken; schm. unscharf (um 110°). — *Acetylverb.*, $C_{27}H_{27}O_4N$. Blättchen aus A. + wenig W.; F. 146°. — $C_{27}H_{27}O_4N, HCl$. Blättchen; F. 224°; wl. in W. — *Jodmethylat*, $C_{28}H_{30}O_4NJ$. Blättchen aus W.; F. 163°; sll. in A.; weniger l. in W. — *ω-Bromxylylcyanacetylmethylmorphimethylamid*, $C_{29}H_{37}O_4N_2Br$. Aus der Acetylverb. in Chlf. durch Bromcyan. Krystallwarzen aus Chlf. + Ä.; F. 153°. — *Norkodeiniummorpholiniumjodid* (VI.). Aus Norkodein u. β,β'-Dijodäther in Chlf. Nadeln aus W.; F. 255—256°; fast unl. in A., leichter l. in W. — *Entsprechendes Platinchloriddoppelsalz*, $C_{42}H_{52}O_8N_2Cl_6Pt$. Gelbe Krystalle; F. 216°. — *Methylmorphimethylmorpholin* (VII.). Aus dem Jodid durch Alkali. Öl. — *Acetylverb.*, $C_{23}H_{27}O_5N$. Aus der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Ä., F. 118—120°; zwl. in Ä. Gibt mit Bromwasser in Chlf. ein bromhaltiges Prod., das im wesentlichen aus der Verb. $C_{14}H_9O(O \cdot CH_3) \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ bestehen dürfte. — $C_{46}H_{56}O_{10}N_2Cl_6Pt$. Krystalle; F. 177°; sll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1999—2011. 8/11. [1/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) Schmidt.

Harold King, *Die Spaltung des Hyoscins und seiner Komponenten, Tropasäure und Oscin.* Da Tropasäure u. Oscin in optischen Antipoden erhalten werden können, muß Hyoscin (Tropyloscin) in elf verschiedenen stereoisomeren Formen existieren können, von denen vier opt.-akt., vier partiell racemische, zwei ganz racemische Verbb. sind, zu denen noch eine doppelt rac. Verb. kommt. Es gelang nun, d-Hyoscin zu isolieren, das mit dem natürlichen l-Hyoscin d,l-Hyoscin gibt. Da nun l-Hyoscin bei der Hydrolyse l-Tropasäure und d,l-Oscin liefert, während Benzoyl-d-oscin unter gleichen Bedingungen reines d-Oscin gibt, müssen d- und l-Hyoscin die d- u. l-Tropasäureester des d,l-Oscins sein. Die Racemisierung des l-Hyoscins durch Alkali beruht dann allein auf der Racemisierung der Tropylgruppe. Sind aber d- und l-Hyoscin partiell rac. Ester, so muß d,l-Hyoscin das Doppelracemat sein.

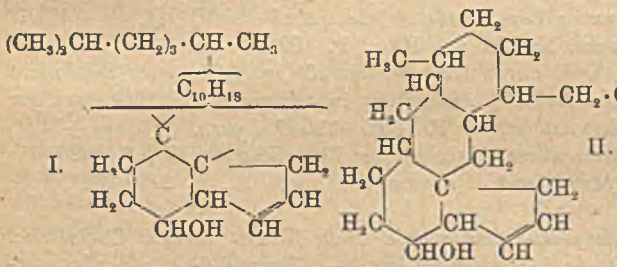
Experimentelles. Zwecks Spaltung der *d,l-Tropasäure* krystallisiert man das Chinidinsalz und darauf das Chininsalz aus 95%ig. A. — *Chinidin-l-tropat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_9H_{10}O_3$, Prismen mit $1H_2O$ aus 95%ig. A., F. 118—120° nach dem Sintern bei etwa 110°, schäumt bei 124° auf, bei 80° in 1 Tl. 95%ig. A. l., zeigt heliotrope Triboluminescenz, $[\alpha]_D = +149,1°$ (c = 0,979 in 95%ig. A.), $= +144,7°$ (c = 1,995 in 95%ig. A.). — *Chinin-d-tropat*, $[\alpha]_D = -114°$ (c = 1 in A.). — *Chinin-l-tropat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_9H_{10}O_3$, Tafeln aus 95%ig. Alkohol, F. 185—186° (189—190° korr.), viel leichter l. in h. A. als das d-Tropat, $[\alpha]_D = -140,7°$ in 95%ig. A. — *d-Tropasäure*, $C_9H_{10}O_3$, Schuppen aus W., die sich in sechsseitige Prismen umwandeln, F. 128—129° (129—130° korr.), $[\alpha]_D = +81,6°$ (c = 1,027

in W.), = +71,8° (c = 2,472 in absol. A.), $[\alpha]_D$ für das Ion = +69,4° in W. — *l-Tropasäure*, $C_9H_{10}O_3$, Krystalle aus W., F. 128—129°, $[\alpha]_D$ = —81,2° (c = 0,995 in W.). — *d,l-Oscin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, $C_8H_{13}O_2N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Tafeln aus absol. A., F. 232—233°, $[\alpha]_D$ = +59,3° (c = 2,001 in W.), ist partiell racemisch, l. in 10 Tln. sd. W. — *Saures l-Oscin-d-tartrat*, $C_8H_{13}O_2N \cdot C_4H_6O_6$, aus d,l-Oscin und 1 Mol. d-Weinsäure beim Krystallisieren aus W., Oktaeder mit $1H_2O$ aus W., F. 134° (Aufschäumen), schm. wasserfrei bei 173—174° (176,5—177,5° korr.), ll. in h. W., wl. in 50%ig. A., $[\alpha]_D$ = 1,06° (c = 2,007 in W.). — *Saures d-Oscin-d-tartrat*, $C_8H_{13}O_2N \cdot C_4H_6O_6$, Nadeln mit $1H_2O$ aus W., F. 55—56°, verwittert leicht, schm. wasserfrei ebenfalls bei 55—65°, nach einiger Zeit bei 163—165°, nachdem wahrscheinlich eine Umwandlung in eine krystallinische Form eingetreten ist; die letztere erhält man in sechsseitigen Tafeln aus W., F. 167—168° (170—171° korr.), $[\alpha]_D$ = +27,87° (c = 1,016 in W.). — *l-Oscinpikrat*, Nadeln (bei gewöhnlicher Temp. unbeständig) oder Rhomben aus W., F. 237—238° (242,5—243,5° korr.) unter Zers. — l-Oscinhydrochlorid, Warzen von kleinen Prismen aus absol. A., F. 273 bis 274° (281—282° korr.) unter Zers., äußerst leicht zerfließlich, $[\alpha]_D$ = —19,71° (c = 0,997 in W.). — *l-Oscin*, Nadeln aus PAe., F. 109,5—110,5° (korr.), $[\alpha]_D$ = —52,4° (c = 1,010 in W.), wird durch Kochen mit 10%ig. KOH oder HBr nicht racemisiert, gesättigtes, wss. $Ba(OH)_2$ racemisiert in 4 Stunden bei 150° etwa zur Hälfte. — *d-Oscin*, Nadeln aus PAe., F. 109,5—110,5° (korr.), $[\alpha]_D$ = +54,8° (c = 1,029 in W.). — d-Oscinpikrat, Nadeln oder Rhomben aus W., F. 242,5 bis 243,5° (korr.). — d-Oscinhydrochlorid, Prismen aus absol. A., F. 273—274°, sehr zerfließlich.

Die Spaltung des *Benzoyl-d,l-oscins* wurde nach TUTIN (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1793; C. **1910**. II. 1480) ausgeführt. — *Benzoyl-d-oscin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, Krystalle aus absol. A., F. 247—248°, $[\alpha]_D$ = +54,74° (c = 1,998 in W.). — Benzoyl-d-oscinhydrochlorid, rechtwinklige Blättchen, in Nadeln sich umwandelnd, F. 280° (287° korr.) unter Zers., $[\alpha]_D$ = +11,79° (c = 2,005 in W.). — Bei der Hydrolyse von Benzoyl-d-oscin mit wss. HCl oder NaOH entsteht reines d-Oscin. — Bei der Herst. von l-Hyoscin fällt ein schwach linksdrehendes Hydrobromid an, aus dem sich durch Krystallisation des d-α-Brom-π-camphersulfonats aus einem Gemisch von Essigester und absol. A. Meteloidin u. d-Hyoscin isolieren lassen. — *Meteloidin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, $C_{18}H_{21}O_4N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Prismen aus A., F. 228,5—231,5° (korr.), l. in 10 Tln. sd. absol. A., $[\alpha]_D$ = +47,42° (c = 2,039 in W.); das Meteloidin ist inaktiv. — *d-Hyoscin-d-α-brom-π-camphersulfonat*, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus A. und Essigester, F. 161,5—163,5° (korr.), $[\alpha]_D^{16}$ = +60,3° (c = 2,005 in W.). — d-Hyoscinhydrobromid, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr$, rechtwinklige Tafeln mit $3H_2O$ aus W., F. 54,5—55° (korr.), schm. nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 168°, erstarrt wieder und schm. zum zweiten Male bei 193—194° (197—198° korr.), nach dem Trocknen bei 120° F. 193—194°, $[\alpha]_D$ = +23,02° (c = 2,842 in W.). — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$, orangegelbe Nadeln aus 2,5%ig. HCl, F. 208—209° (korr.) unter Zers. — Pikrat, Nadeln aus W., F. 187—188° (Zers.). — *l-Hyoscin*hydrobromid, Krystalle aus W., $[\alpha]_D$ = —22,75° (c = 2,454 in W.). — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$, Nadeln aus 100 Tln. 2,5%ig. HCl, F. 208—209° (korr.) unter Zers. — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuBr_4$, rechtwinklige, schokoladenrote Blättchen aus 2,5%ig. HBr, F. 191—192° (korr.) unter Zers. — Pikrat, sechsseitige Schuppen aus 100 Tln. sd. W., F. 191—192° (korr.). — *d,l-Hyoscin*hydrobromid, $C_{17}H_{21}O_4N$, aus gleichen Teilen der aktiven Salze, Krystalle mit $3H_2O$ aus W., F. 55—58°, verwittert an der Luft, schmilzt wasserfrei bei 185—186° (korr.), in W. inaktiv. — *d,l-Hyoscin*, $C_{17}H_{21}O_4N$, Nadeln mit $2H_2O$ aus verd. A., F. 38—40°, verliert über H_2SO_4 $2H_2O$ und bleibt dabei als klares Harz zurück. — Pikrat, Nadeln aus 100 Tln. sd. W., F. 177,5—178,5° (korr.) unter Zers. — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$, Kry-

stalle aus 2,5%ig. HCl, F. 218—219° (korr.) unter Zers. — $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HAuBr_4$, schokoladenrote Blättchen aus verd. HBr, F. 213—214° (korr.) unter Zers. — Die Hydrolyse von l-Hyoscin mit wss. HBr oder HCl ergibt l-Tropasäure u. d,l-Oscin. — Das Monohydrat des d,l-Hyoscins vom F. 56—57° konnte nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 476—508. Mai. [26/3.] 1919. London, The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

A. Windaus, *Die Konstitution des Cholesterins.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Arbeiten, die bisher Teile der Konstitution aufzuklären gestattet haben. Dabei sind verschiedene Formeln gegenüber den in den Originalarbeiten des Vfs. angegebenen durch Erhöhung der H-Atomzahl um 2 verändert worden, nachdem sich diese Änderung für die Säure $C_{20}H_{44}O_3$ aus Cholestenon (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 133; C. **1917**. I. 367) als notwendig ergeben hatte. Das vorliegende experimentelle Material läßt die Formel des Cholesterins, wenn man den Nachweis eines Octylrestes (vgl. WINDAUS und RESAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1246; C. **1913**. I. 1952) als erbracht ansieht, zu I. auflösen:



In dem Rest mit 10 C müssen noch zwei gesättigte Ringe vorhanden sein, die wahrscheinlich einige C-Atome mit den in I. angegebenen gemeinsam haben. Trotzdem es noch an sicher ermittelten Einzelheiten fehlt, lassen sich Strukturformeln ableiten, die ein annähernd richtiges Bild von der Anordnung der C-Atome geben. Als eine der möglichen Konstitutionsformeln wird II. aufgeführt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1919**. 237—54. 10/10. [30/5.*] 1919.) SPIEGEL.

Paul Gaubert, *Über die künstliche Färbung der flüssigen Krystalle.* Während die bisher benutzten Färbemethoden bei fl. Krystallen nur sehr beschränkte Anwendung finden konnten, und die so gefärbten anisotropen Fll. schlecht zu untersuchen waren, hat Vf. im Indophenol (entsprechend dem α-Naphthol. F. 148°) ein für viele fl. und feste Krystalle sehr geeignetes Färbungsmittel gefunden. Die Beimischung des Indophenols erniedrigt den F. und alle Umwandlungspunkte einer Phase in die andere. Da die gelöste färbende Substanzmenge gering ist, so findet das RAOULTsche Gesetz Anwendung. Die *Benzoe-, Propion-, Essigsäureester des Cholesterins* lösen das Indophenol im fl. isotropen Zustand mit violettroter Farbe. Beim Abkühlen entsteht die fl. anisotrope Phase, die krystallinischen Teilchen orientieren sich senkrecht zum Deckglas. Hierbei vertieft sich der Farbton, wie bei allen beobachteten *optisch negativen fl. Krystallen*, entsprechend der BABINETschen Regel. Noch intensiver tritt diese Erscheinung auf beim *Amylcyanbenzalaminocinnamat*, in Übereinstimmung mit der vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1004; C. **1910**. I. 859) beobachteten Tatsache, daß der Polychroismus mit der Doppelbrechung wächst. Die festen Krystalle der Cholesterinpropionate, -benzoate und -acetat färben sich blau und werden polychroitisch. — Das *Äthylanisalaminocinnamat* bildet zwei doppelbrechende Phasen. Beim Übergang aus der isotropen gefärbten Fl. in die anisotrope hellt sich die Färbung auf, da hier *optisch positive fl. Krystalle* vorliegen. Auf diese Phase folgt eine zweite anisotrope von länglichen fl. Krystallen mit abgerundeten Ecken, mit sehr hoher Doppelbrechung

und dementsprechend starkem Polychroismus. Beim Übergang in die feste Phase wird manchmal die Krystallform der zweiten fl. beibehalten. Die blaue Farbe geht in Violettrot über, und der Polychroismus bleibt. Die Färbung scheint von regelmäßig auf den festen Krystallen des Äthylanisalaminocinnamates orientierten Indophenolkrystallteilchen herzurühren. Es handelt sich um Mischkrystalle. — Das *Cholesterincaprinat* gibt eine fl. optisch negative und eine positive Phase. — Die optisch positiven fl. Krystalle, die Vf. erhalten hat durch Kombination von Glykolsäure, Glycerin usw. mit Cholesterin, färben sich nicht mit Indophenol. Die isotrope Fl. löst zwar den Farbstoff, der aber beim Übergang in die anisotrope Phase ausgeschieden wird. — Die Ergebnisse der künstlichen Färbung von fl. Krystallen stimmen überein mit denen bei denjenigen Krystallen, die Vf. als feste Lsgg. bezeichnet hat im Gegensatz zu den Mischkrystallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 1073—75. 30/12. 1918.) BISTER.

Carl Th. Mörner, *Welchen Anteil haben Tyrosin und Tryptophan an dem Farbeneffekt bei den beiden Phasen der Xanthoproteinsäurereaktion?* Durch colorimetrischen Vergleich der mit Tyrosin und Tryptophanlsgg. ausgeführten Xanthoproteinsäurerk. bei saurer und alkal. Rk. (Phase a und Phase b) der Reaktionsfl. wurde untersucht, inwieweit diese beiden Aminosäuren bei dieser Farbenrk. qualitativ u. quantitativ sich unterscheiden. Zur Ausführung der Verss. wurden 5 ccm einer $1^0/_{00}$ig. Tyrosin-, bezw. Tryptophanlsg. in $^1/_{10}$-n. HNO_3 im Reagensglas mit 2,5 ccm HNO_3 (entsprechend ca. $5^0/_0$ der fertigen Lsg.) und 2,5 ccm W. versetzt, 3 Min. im Wasserbade erwärmt u. rasch auf 15° abgekühlt. Zur Colorimetrie der Phase a wird direkt auf 100 ccm verd., zur Colorimetrie der Phase b wird die Reaktiousmischung zunächst auf 75 ccm verd., mit 10 ccm $10^0/_0$ig. wss. NH_3 versetzt u. auf 100 ccm gebracht. Es ergibt sich folgende Reihe: 1. Tyrosin, Phase a; 2. Tryptophan, Phase a; Tryptophan, Phase b; Tyrosin, Phase b (mit zunehmender Farbenstärke von 1 bis 4). Die Farbe der Lsg. differiert auch in qualitativer Hinsicht. Diese ist citronengelb bei Tyrosin a, weicht bei Tryptophan a u. Tyrosin b in gleichem Maße nach Orange ab u. ist noch stärker orange bei Tryptophan b. Zu den colorimetrischen Messungen ließ sich Tyrosin a vergleichen mit einer $^1/_{50}$-n. K_2CrO_4-Lsg. (CO_2-frei), Trytophan a u. Tyrosin b mit $^1/_{60}$-n. $K_2Cr_2O_7$. Tryptophan b mit $^1/_{50}$-n. $K_2Cr_2O_7 + {}^1/_{5000}$-n. $KMnO_4$ Die mit diesen drei Standardlsgg. erhaltenen colorimetrischen Effekte ließen sich approximativ auf dieselbe Skala beziehen. Es ergab sich dabei für Tyrosin in Phase a der Wert = 1, Tryptophan Phase a = 3, Tryptophan Phase b = 9, Tyrosin Phase b = 45. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 203—10. 1/9. [27/6.] 1919.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Van Romburgh, *Über den ungesättigten Alkohol aus dem ätherischen Öl frisch fermentierter Teeblätter.* Von dem früher beschriebenen Öl (Verslag van's Lands Plantentuin te Buitenzorg **1895**. 119; **1896**. 168) standen 120 ccm zur Verfügung, aus dem isoliert wurde *β,γ-Hexenol*, $CH_3CH_2CH:CHCH_2CH_2OH$, das bei der Oxydation mit Permanganat Propionsäure, mit Chromsäure eine Hexylensäure, sowie ein α-Naphthylurethan (F. 80°) liefert. Das Silbersalz des sauren Phthalsäureesters schmilzt bei 140°. Bromaufnahme $70^0/_0$ der Theorie. Der Alkohol ist identisch mit dem aus japanischem Pfefferminzöl isolierten, da Gemische der Naphthylurethane und der erwähnten Ag-Salze keine F.-Erniedrigung zeigten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**. 83—86. 31/10. [31/5.*] 1919. Utrecht, Organ. Lab. d. Univ.) HARTOGH.

H. Dieterle, *Xanthosterin, ein krystallinischer Körper aus der Rinde von Xantho-*

xylum Budrunga D. C. Die Rinde von Xanthoxylum Budrunga D. C. enthält neben einem Alkaloide 0,24% eines Alkohols der Formel $C_{23}H_{39}(OH)$, das Xanthosterin, das aus dem PAe.-Extrakt der Rinde nach Rektifikation aus 90%ig. A. in Form feiner, weißer Nädelchen vom F. 213—214°, ll. in h. A., Ä., Aceton, l. in Chlf., PAe., Bzl., Pyridin, wl. in k. A., Eg., unl. in W., k. Alkalien und verd. Säuren, erhalten wird. Bei Zusatz von konz. H_2SO_4 zu Xanthosterin entsteht Gelbfärbung, die beim Erwärmen mit schwach grüner Fluorescenz in Braun übergeht. Versetzt man eine Lsg. einiger Krystalle Xanthosterin in 2 ccm Chlf. mit 2 ccm konz. H_2SO_4, so färbt sich nach einiger Zeit das Chlf. schwachgelb mit grünlicher Fluorescenz, die H_2SO_4 braun; die Chlf.-Lsg. hinterläßt nach dem Verdunsten in einer weißen Porzellanschale eine violette Färbung. Bei tropfenweiser Zugabe von konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. von Xanthosterin in Essigsäureanhydrid tritt eine beständige Rotfärbung auf. *Xanthosterinbenzoesäureester*, $C_{30}H_{44}O_2$, aus Xanthosterin u. Benzoesäureanhydrid bei 190—200°, feine, glänzende Nadeln, F. 264—265°, unl. in A., wl. in Ä., Aceton, PAe., ll. in h. Essigäther. *Carbäthoxyxanthosterin*, $C_{23}H_{39}O \cdot CO \cdot OC_2H_5$, aus Xanthosterin und Chlorkohlensäureäthylester in Pyridin bei —7°, feine weiße, warzenförmige Kryställchen, F. 175—176°, ll. in PAe., Ä., Chlf., l. in A., Aceton, Bzl., unl. in W. *Carbomethoxyxanthosterin*, $C_{23}H_{39}OCO \cdot OCH_3$, aus Xanthosterin, Chlorkohlensäuremethylester in Pyridin bei —10°, feine, sich fettig anfühlende Blättchen, F. 191—193°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., PAe., Aceton. *Verb. $C_{23}H_{39}OBr$*, aus Xanthosterin und Br in Chlf., farblose Nädelchen aus A., F. 169 bis 170° unter Braunfärbung und Zers., unl. in W., wl. in k. A., ll. in Ä., Chlf., Aceton, Essigsäure, Bzl. (Arch. der Pharm. **257**. 260—63. 4/10. [April*] 1919. Pharmazeut. Inst. d. Univ. Straßburg-Berlin.) MANZ.

Victor Cofman, *Die Acidität von Chaulmoograöl.* Der Säuregehalt des Chaulmoograöles ist von dem Alter und der Art der Herst. abhängig; die im britischen Arzneibuch vorgeschriebenen Grenzzahlen treffen auch auf sonst einwandfreie Öle nicht zu u. sollten fallen gelassen werden. (Pharmaceutical Journ. **103**. 269. 27/9. 1919. Analytical Laboratory of the Society of Apothecaries London.) MANZ.

R. Fritsch, *Versuche zur Darstellung von Phosphatiden aus gefärbten Pflanzenorganen.* Die unters. chlorophyll- und farbstoffhaltigen Pflanzenorgane enthalten nur kleine Mengen von Phosphatiden, nur ein ganz geringer Teil des Gesamt-P entfällt auf Phosphatide, bei jungen Ahornblättern 4,78%, bei jungen Eschenblättern 3,46%. Durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln — A., Aceton, Ligroin — werden Extrakte erhalten, die einen relativ geringen P-Gehalt zeigten. Durch drei- bis viermalige Extraktion mit A. wurden aus getrockneten und gepulverten Blättern sämtliche Phosphatide extrahiert. 10 g Brennesseln, dreimal ½ Stde. mit je 50 ccm abs. A. extrahiert, gaben 0,02% P entsprechend 0,5% Lecithin. Bei Spinat waren die entsprechenden Zahlen bei gleicher Behandlung 0,0083 und 0,2075%, bei Luzerneheu 0,0077 und 0,19, bei Taxus 0,014 und 0,35, bei Rotkraut 0,003 und 0,075, bei Safran 0,05 und 1,25. Bei Süßgrünfutter waren im Alkoholextrakt nur Spuren von P vorhanden. Ein kalt hergestellter Acetonextrakt von Brennesseln zeigte 0,09% P entsprechend 2,25% Lecithin; ein nach der Acetonextraktion hergestellter Alkoholauszug enthält 0,15% P entsprechend 3,925% Lecithin. Ein Ligroinextrakt aus Brennesseln lieferte ein Präparat mit 0,578% P entsprechend 14,45% Lecithin. Ein Acetonextrakt aus Spinatblättern besaß 0,017% P entsprechend 0,425% Lecithin, ein Ätherextrakt aus Ricinusblättern 0,23% P entsprechend 5,75% Lecithin.

Auf umständlichem Wege gelang die Darst. von Präparaten mit einem dem Lecithin entsprechenden P-Gehalt aus jungem Weizen und Eibe. Das getrocknete Material wurde zuerst mit Ä. ausgezogen. Der Rückstand mit einem Gemenge von 95%ig. A. und 10% Bzl. ausgekocht. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels

wurde der Extrakt in W. gel. und die wss. Lsg. unter Zusatz von NaCl zehnmal mit Ä. ausgeschüttelt. Die mit Na_2SO_4 getrocknete ätherische Lsg. wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde durch sukzessive Extraktion mit Ä., Aceton und A. in drei Fraktionen zerlegt. Der P-Gehalt war beim Acetonextrakt 0,26%, beim Alkoholextrakt 1,78%, beim Ätherextrakt 2,99%. Der Alkoholextrakt zeigte einen Fe-Gehalt von 4,17%. Aus Taxus wurde in ähnlicher Weise ein in Ä. lösl. Präparat erhalten, welches einen P-Gehalt von 3,41% besaß. Die Ausbeute an, in Ä. lösl., P-reichen Prodd. war sowohl bei Taxus wie bei Weizen sehr gering. Die Präparate waren dunkel gefärbt und lieferten bei der Spaltung mit H_2SO_4 Fettsäuren u. eine Lsg., die mit Phosphorwolframsäure eine Fällung gab. Beim Konservieren von Gras in verschlossenen Steinguttöpfen in CO_2-Atmosphären werden die Phosphatide bis auf einen minimalen Rest gespalten, so daß mit A. keine organischen P-Verbb. extrahiert werden können. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 165 bis 175. 1/9. [4/7.] 1919. Zürich, Agrikulturchem. Lab. der eidgenöss. techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Hans Euler und Olaf Svanberg, *Versuche zur Darstellung hochaktiver Saccharasepräparate.* Durch Autolyse von Bierhefe, deren Saccharasegehalt durch mehrtägige Maischevorbehandlung angereichert worden war, gelang es, erheblich wirksamere Saccharasepräparate zu erhalten als bisher. Die Darst. erfolgte im wesentlichen durch fraktionierte Alkoholfällung des abfiltrierten Autolysesaftes. Die einzelnen Operationen wurden durch genaue Messungen der Aktivität und Inversionsfähigkeit kontrolliert. Als Maß hierfür kann die Inversionskonstante k gelten. Für lebende Hefe berechnet sich die Inversionsfähigkeit Inv. aus der Gleichung:

$$\text{Inv.} = \frac{k \cdot \text{g Zucker}}{\text{Zellenzahl}}.$$

Für die Inversionsfähigkeit eines Präparates oder Saftes gilt die Beziehung:

$$Jf = \frac{k \cdot \text{g Zucker}}{\text{g Trockensubstanz}}, \quad \text{bezw.:} \quad \frac{k \cdot \text{g Zucker}}{\text{g Präparat}}.$$

Aus der Aktivitätszahl k wird Jf erhalten durch Multiplikation mit:

$$\frac{0{,}08}{\text{Trockensubstanz-\% der Enzymlsg.}}.$$

O'SULLIVAN und TOMPSON hatten früher (Journ. Chem. Soc. London **57**. 834) die Aktivität eines Saccharasepräparates dadurch ausgedrückt, daß sie 0,05 g Präparat in 5 ccm 0,5-n. NaH_2PO_4 lösten, zu 20 ccm 20%ig. Rohrzuckerlsg. zugaben und die Zeit (t = Minuten) bestimmten, welche verging, bis (nach Aufhebung der Multirotation durch Soda) die Drehung 0° betrug. Aus der Beziehung $\pm 0° = t$ Minuten ergibt sich: $Jf = \frac{46{,}176}{t}$.

Bei dem in vorliegender Arbeit erhaltenen besten Präparat betrug $\pm 0° = 3{,}6$ Minuten, $Jf = 12{,}82$. Der Aschengehalt war 3,3%, der N-Gehalt 2,72%. Bzgl. der einzelnen Phasen der Darst. und deren Aktivitätsbestst. muß auf das Original verwiesen werden. Die Autolyse der gepreßten Hefe, welche einen durchschnittlichen Wassergehalt von 70% besaß, erfolgte bei Zimmertemp., während ca. 3 Wochen in großen, mit dichten Wattepfropfen verschlossenen Kolben unter Zusatz von Toluol, welches öfters erneuert wurde. Die Saccharose geht erst bei fortgeschrittener Autolyse, nach der Verflüssigung der Hefe (nach etwa 4 Tagen) in Lsg. Dieser Umstand ermöglicht, eine erste Fraktion von Extraktivstoffen ohne erheblichen Enzymverlust abzutrennen. Bei Zimmertemp. wird ein wirksamerer Saft gewonnen als bei 35°. Etwa $^2/_3$ der in der Hefe enthaltenen Saccharase bleibt in den ungel., durch Filtration abgetrennten Rückständen. Verss. zur Reinigung der rohen Saccharasepräparate durch Einw. von Mikroorganismen (Hefe, Torula, Penicillium,

Colibakterien) verliefen resultatlos. Durch Ausschüttlung mit Ä. oder Fett wird aus Saccharasepräparaten kein aktives Ferment entfernt. Durch die Behandlung mit Kaolin wird koaguliertes Eiweiß aus den Präparaten fast vollständig entfernt, und die Inversionsfähigkeit auf etwa 10% gesteigert. Durch Dialyse wurde die Aktivität nur sehr wenig vergrößert, nach Behandlung mit $Al(OH)_3$ blieb sie unverändert. $HgCl_2$ besitzt eine sehr starke Giftwrkg. Die Ausbeute an wirksamem Präparat beträgt etwa $^1/_{100}$ der zelltrockenen Substanz, bezw. $^1/_{300}$ der frischen Hefe. Da aber etwa $^2/_3$ in den breiigen Rückständen bleibt, so ergibt sich als Maximalausbeute etwa $^1/_{900}$ des angewandten Gewichtes an frischer Hefe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 269—313. 25/9. [8/7.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) Guggenheim.

Oscar von Friedrichs, *Über einige Inhaltsstoffe der Altheewurzel.* Zur Isolierung der Bestandteile der Altheewurzel wird die feingepulverte Droge nacheinander mit wasserfreiem Ä., Weingeist u. k. W. ausgezogen. Die Altheewurzel enthält 1,7% dickes, dunkelbraunes, *fettes Öl*, das vornehmlich aus Glyceriden der Palmitinsäure und Ölsäure, neben wenig Buttersäure (0,22%) und einer hochmolekularen Oxysäure, sowie einem mit dem Sitosterin wahrscheinlich identischen *Phytosterin* besteht; $D.^{15}$ 0,94127, E. unter —20°, n_D = 1,4767, VZ. 186, Jodzahl 86,5, Reichert-Meisslsche Zahl 0,8, Hehnersche Zahl 92,7, ll. in Chlf., Ä., Bzl., Xylol, PAe. und CS_2, wl. in Aceton und A., auch in der Wärme. Der Anteil des *Phytosterins* beträgt 2,64% des Öles, sechsseitige, langgestreckte Tafeln aus A. vom F. 135°, der Formel $C_{27}H_{46}O + H_2O$. Der im Ä. l. Anteil der Wurzel enthaltene Träger des Geruches der Wurzel ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, unl. in PAe., geht beim Verseifen des Lecithins zum größten Teil verloren. Da die Substanz mit fuchsinschwefliger Säure reagiert, ist es fraglich, ob ein Ester oder ein Aldehyd vorliegt. Das Lecithin enthält Palmitin- und Ölsäure und Cholin. Der *Zucker* ist überwiegend (10,2%) Rohrzucker neben wenig (0,78%) Invertzucker. Die mit k. W. aus der von in Ä. und Weingeist l. Bestandteilen befreiten Wurzel ausgezogenen, mit A. gefällten *Schleimsubstanzen* besitzen die allgemeine Polysaccharidformeln $C_6H_{10}O_5$ u. bestehen zu etwa 64% aus Glykosan neben etwas Xylan, enthalten aber keine Galaktose, sondern ein anderes, vielleicht zu den Pektinstoffen zu zählendes Saccharokolloid, durch dessen Hydrolyse d-Galaktose gebildet wird. Arch. der Pharm. **257**. 288—98. 4/10. [19/4.*] 1919. Stockholm, Statens Farmaceutisca Laboratorium.) Manz.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Emil Fischer, *Einfluß der Struktur der β-Glucoside auf die Wirkung des Emulsins.* Eine vergleichende Unters. einer größeren Anzahl von δ-Glucosiden, in denen der mit dem Zuckerrest verbundene Bestandteil erhebliche Strukturunterschiede zeigt, sollte entscheiden, inwieweit diese Unterschiede im Verlauf der Emulsinspaltung Veränderung herbeizuführen vermögen. Zur Unters. gelangten die Glucoside der *Glykolsäure*, *α-Oxyisobuttersäure* u. *Malonsäure*, die *Amygdalinsäure*, die *Cellosidoglykolsäure*, als freie Säuren, Salze, Ester, Amide und Nitrile u. zwei bromhaltige Glucoside, das *Bromallylglucosid* und das *6-Bromhydrin des β-Methylglucosids*. Bei der Unters. der Glucoside der Säuren u. ihrer Derivate zeigte sich eine große Abhängigkeit von der H-Ionenkonz. derart, daß gewisse Säuren im Gegensatz zu ihren Salzen, Estern u. Amiden von Emulsin nicht gespalten werden. Die zu untersuchenden Lsgg. wurden daher meistens durch eine Puffersubstanz (Gemisch von primärem und sekundärem Na-Citrat oder Na-Phosphat, Na-Acetat + Essigsäure auf die H-Ionenkonz. von 10^{-5} gebracht.

Von den Glucosiden wurden 0,75 g in 15 ccm $^1/_{10}$-n. Na-Citrat- oder $^1/_{15}$-n. Na-Phosphatmischung gel. und mit 3 Tropfen Toluol geschüttelt. 5 ccm dieser Lsg.

dienten zur Kontrolle; den übrigen 10 ccm wurden 0,05 g Emulsin zugesetzt und genau 5 ccm davon für den hydrolytischen Vers. in gut verschlossenem Röhrchen zusammen mit der Kontrollprobe im Thermostaten erwärmt. Im Rest der Lsg. erfolgte colorimetrische Best. der H-Ionenkonz. nach SÖRENSEN. Von den im Thermostaten behandelten Mischungen wurden nach bestimmter Zeit Proben von 1 ccm entnommen, filtriert und genau auf 5 ccm verd. Je 1 ccm dieser Fl. diente zur Titration mit FEHLINGscher Lsg. Die erhaltenen Werte erhielten eine Korrektion durch Abzug einer kleinen Menge FEHLINGscher Lsg., welche durch die Kontrollprobe und das Emulsin allein verbraucht wurde. Schließlich wurde auf Glucose umgerechnet, woraus sich dann die Prozentzahlen für die Spaltung der Glucoside ableiten ließen. Gelangten statt der Glucosidsäuren deren Na-, K-, Ca- oder Ba-Salze zur Unters., so wurden diese nur in einzelnen Fällen als solche verwendet, sondern meistens in der Lsg. der Säuren durch Neutralisation hergestellt.

Vf. gelangte zu folgenden Resultaten: Amygdalinsäure, Cellosidoglykolsäure u. Glucosyringasäure, welche in freiem Zustande infolge ihrer Acidität durch kleine Mengen Emulsin nicht gespalten werden, werden bei Anwendung größerer Mengen Emulsin zerlegt. Von den Derivaten sind die Amide, Ester u. Nitrile am leichtesten hydrolysierbar. Bei dem Nitril erfolgt neben der Loslsg. des Zuckers noch Abspaltung der HCN. Die verschiedenen Salze zeigen in ihrem Spaltungsvermögen keine Differenzen. Auffallend resistent sind die Derivate der Glucosido-α-oxyisobuttersäure, denn die Salze zeigen kaum eine Spaltung, u. auch beim Ester, Amid und Nitril geht die Hydrolyse sehr langsam von statten. Die schwierige Spaltbarkeit hängt offenbar zusammen mit der Bindung des Zuckers an einem tertiären Kohlenstoffatom, da sich dieselben Verhältnisse beim Amylenhydratglucosid finden. Bei der Glucosidomandelsäure besteht ein Unterschied zwischen den Derivaten der d- und l-Mandelsäure. Denn die Salze und das Amid der d-Mandelsäure werden nicht angegriffen. Dagegen werden die Salze der l-Verb. offenbar gespalten. Die natürlich vorkommenden Nitrile der Glucosidomandelsäure (Mandelnitrilglucosid u. Sambunigrin) werden von Emulsin angegriffen. Auch die Methylester beider Mandelsäuren werden durch Emulsin gespalten. Beim Glucosido-d-mandelester entsteht als Spaltprod. Glucose neben Mandelsäuremethylester. Bei den Salzen der d-Amygdalinsäure, dem Disaccharosid der d-Mandelsäure, wird, entsprechend der theoretischen Voraussetzung, nur die Hälfte der Glucose abgespalten. Die Salze der l-Amygdalinsäure spalten jedoch, soweit sich aus der Unters. eines Gemisches der d- und l-Form ergab, unter der Einw. des Emulsins ihren gesamten Zucker ab. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Cellosidoglykolsäure und ihren Derivaten. Ihr Nitril wird vollständig in Glucose u. HCN gespalten, im Gegensatz zum Nitril der Glucosidoglykolsäure, welches langsamer und unvollständiger gespalten wird. Das *Bromallylglucosid*, $C_3H_4Br \cdot C_6H_{11}O_6$, wird von Emulsin sehr leicht gespalten. Das *6-Bromhydrin* des *β-Methylglucosids*, $CH_2Br \cdot CHOH \cdot \underbrace{CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOCH_3}_{O}$, dagegen, wird nicht angegriffen. Im allgemeinen werden bei ähnlicher Struktur die Glucoside der Phenole und Phenolcarbonsäuren leichter gespalten als die Derivate der aliphatischen Alkohole u. Alkoholsäuren. Dies gilt auch für die Hydrolyse durch Säuren, wie aus einem Vergleich der Hydrolysierbarkeit von *α- und β-Methylglucosid* einerseits und *β-Glucosidogallussäure* u. Glucosido-d,l-mandelsäure andererseits durch die 25 fache Menge $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-n. HCl hervorgeht. Bei der Glucosidogallussäure genügt auch schon Erhitzen mit W. ohne HCl, um langsam Autolyse herbeizuführen.

Glucosidomandelsäure, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5COOH$ (Gemisch von d- u. l-Form). B. durch Verseifung des Tetraacetylglucosidomandelsäureäthylesters. Der Ester (12 g) löst sich beim Schütteln mit 3 Mol. Baryt in Wasser langsam auf. Nach

24 Stdn. entfernt man das Ba durch H_2SO_4 und verdampft im Vakuum. Die Säure ist farblos, amorph und hygroskopisch, ll. in W., A. und Pyridin, zll. in Aceton, Propyl- und Amylalkohol, wl. in Essigäther, swl. in Bzl. und Ligroin:

$$[\alpha]_D^{13} = \frac{-4{,}03^0 \cdot 1{,}6136}{0{,}1084 \cdot 1 \cdot 1{,}0253} = -58{,}51^0.$$

Mit Diazomethan entsteht ein amorpher Methylester:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-3{,}20^0 \cdot 2{,}0877}{0{,}1440 \cdot 1 \cdot 1{,}0210} = -45{,}4^0.$$

Glucosido-d-mandelsäure. 10 g des Gemisches der d- und l-Form und 12 g Chinin, gel. in 160 ccm h. CH_3OH, werden im Vakuum eingedampft und der teilweise krystallinische Rückstand mit h. A. ausgelaugt. Das zurückbleibende krystallinische Salz der Glucosido-d-mandelsäure wird aus der 20-fachen Menge h. W. umkrystallisiert: $[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}80^0 \cdot 3{,}9922}{0{,}0226 \cdot 2 \cdot 1{,}000} = -70{,}66^0$, derb schräg abgeschnittene Prismen oder flächenreichere Formen. Beginnt bei 240° zu sintern u. schm. unter Zers. bei 248°. L. in ca. 20 Tln. h. W., wl. in k. W. u. CH_3OH. Zur Umwandlung wird das Salz in wss. Lsg. mit Baryt zerlegt, vom Nd. abfiltriert u. das im Filtrat noch verbliebene Chinin mit Chlf. entfernt. Die wss. Lsg. wird nach Entfernung des Ba zur Trockne gedampft. Die zurückbleibende schaumige M. krystallisiert aus der 7-fachen Menge h. Amylalkohol in büschelig verwachsenen, biegsamen Nadeln. Ausbeute etwa 55% der Theorie. $[\alpha]_D^{18} = \frac{+2{,}53^0 \cdot 2{,}3161}{0{,}1132 \cdot 1 \cdot 0{,}0145} = +51{,}02^0$. Die Säure beginnt bei 170° zu sintern und schm. unscharf bei 175—177° zu einer von Bläschen getrübten Fl., die gegen 186° stark aufschäumt, ll. in W., CH_3OH u. A., wl. in Amylalkohol, Chinolin u. Pyridin, swl. in Aceton, Essigäther, Bzl., Chlf. und Ä. Reagiert und schmeckt sauer, reduziert beim kurzen Kochen die FEHLINGsche Lsg. nicht. Wird durch verd. Säuren mäßig rasch in Glucose u. d-Mandelsäure gespalten. *Glucosido-d-mandelsäuremethylester*, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CH \cdot (C_6H_5)COOCH_3$, beim Zusammenbringen einer trockenen, methylalkoh. Lsg. von Glucosido-d-mandelsäure und einer äth. Lsg. von Diazomethan unter Kühlung. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird der amorphe Rückstand aus Chlf. + CCl_4 krystallisiert, farblose Nadeln. $[\alpha]_D^{19} = \frac{+0{,}65^0 \cdot 2{,}0215}{0{,}0631 \cdot 0{,}5 \cdot 1{,}0106} = +41{,}2^0$. F. unscharf bei 88 bis 89°, ll. in W., reagiert neutral, reduziert FEHLINGsche Lsg. beim kurzen Kochen nicht. Der nach Spaltung mit Emulsin isolierbare *d-Mandelsäuremethylester* schm. bei 55—58° und besitzt einen $[\alpha]_D^{17}$ von +130°. *d-Amygdalinsäure.* B. aus der gewöhnlichen Amygdalinsäure über das Cinchoninsalz. Zu dessen Darst. löst man 6,5 g gewöhnliche Amygdalinsäure und 4 g Cinchonin in eine h. Mischung von Methyl- und Äthylalkohol. Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende amorphe Rückstand wird in 15 ccm h. W. gel., filtriert, zum Sirup konz., worauf nach längerem Stehen Krystallisation eintritt. Die abgeschiedenen Nadeln werden zuerst mit wenig k. W., dann mit A. gewaschen. Ausbeute etwa 3,8 g. Krystallisiert aus der 2-fachen Menge w. W. $[\alpha]_D^{13} = \frac{+2{,}71^0 \cdot 1{,}5264}{0{,}0513 \cdot 1 \cdot 1{,}0116} = +79{,}7^0$, beginnt bei 230° zu sintern und zers. sich unter Braunfärbung bei 240°, ll. in w. W. und Methylalkohol, swl. in Äthylalkohol. FEHLINGsche Lsg. wird nicht reduziert. Bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 entsteht d-Mandelsäure. Die freie d-Amygdalinsäure wird aus dem Salz durch Zerlegung mit Baryt hergestellt. Farbloses, sauer schmeckendes, amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{18} = \frac{+0{,}87^0 \cdot 2{,}4284}{0{,}1200 \cdot 1 \cdot 1{,}0194} = +17{,}27^0$, ll. in W., Methyl- und Äthylalkohol und w. Amylalkohol, wl. in Aceton u. Essigäther.

Cellosidoglykolsäure, $C_{12}H_{21}O_{10}\cdot O\cdot CH_2\cdot COOH$. B. durch mehrstdg. Schütteln von 10 g Heptacetylcellosidoglykolester mit 30 g $Ba(OH)_2$ und 500 ccm W. Nach Entfernung der Hauptmenge des Ba durch H_2SO_4 wird die Lsg. auf 30 ccm eingedampft, stark ammoniakalisch gemacht und mit 50 ccm einer 10%ig. Lsg. von neutralem Pb-Acetat gefällt. Das abgeschiedene Pb-Salz wird mit H_2S zerlegt. Die Cellosidoglykolsäure hinterbleibt beim Verdampfen der wss. Lsg. als farblose, schaumige M., welche aus Methylalkohol u. Essigester krystallisiert erhalten wird, mkr. ziemlich kompakte, vielfach zu Aggregaten vereinigte Krystalle. Ausbeute etwa 3 g. $[\alpha]_D^{20} = \frac{-2,74^0\cdot 1,4560}{1\cdot 1,046\cdot 0,1487} = -25,65^0$. Zersetzt sich nach vorherigem Sintern gegen 195°, ll. in W., wl. in Methylalkohol, in anderen organischen Lösungsmitteln unl., reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 176 bis 202. 1/9. [14/8.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. P. Barendrecht, *Urease und die Strahlungsenergie der Enzymwirkung.* Urease wirkt durch eine Strahlung, die einzig durch Harnstoff u. H-Ionen absorbiert wird. Die mathematische Formulierung erklärt die gerade Kurve der Hydrolyse in alkal. und die logarithmische Linie in saurer Lsg.:

$$-dx = m\frac{x}{x+nc}dt \quad \text{und:} \quad \frac{nc}{0,434}\log\frac{1}{1-y} + ay = mt,$$

in denen bedeutet x die Konz. von Harnstoff nach Zeit, c die Konz. und n den den Adsorptionskoeffizienten der H-Ionen, m eine Konstante, die variiert mit der Harnstoffkonz. bei konstanter Konz. von H und konstanter Temp., a die Anfangskonz. von Harnstoff u. y der nach t noch vorhandene Teil von a. Die Aktivität einer gegebenen Ureasekonz. ist eine Funktion der p_H der Lsg. Die Betrachtung von m als Funktion von p_H führt zum Schluß, daß die Urease ein amphoterer Elektrolyt ist, dessen Wrkg. in undissoziiertem Zustande am größten ist. Die rechnerische Best. zeigt, daß die Dissoziationskonstante der Urease nicht viel von jener von CO_2 u. NH_3 abweicht. Beschleunigende Wrkg. von CO_2 besteht nicht. $(NH_4)_2CO_3 + CO_2$ bilden ein kräftiges Puffergemisch, das p_H konstant hält. Zahlreiche Verss. geben die Bestätigung der Formel. Die Bestst. der Anfangsgeschwindigkeit der Ureasewrkg. bei verschiedenen Harnstoffkonzz. bei konstantem p_H und T sind nur durch die Strahlungstheorie zu deuten. Je geringer p_H, um so mehr nimmt diese Anfangsgeschwindigkeit mit der Harnstoffkonz. zu. Bei hohem p_H nimmt sie mit Zunahme der Harnstoffkonz. zunächt zu und dann ab in Übereinstimmung mit der Strahlungstheorie. Experimentell und rechnerisch wird gezeigt, daß der Einfluß neutraler Stoffe auf die Enzymwrkg. sich erklärt durch die Einw. auf die Dissoziation von W. und Urease. Die Hypothese, daß die abgeschwächte Ureasestrahlung synthetisch wirkt, wird durch Verss. gestützt, die zeigen, daß bei hohem p_H die Urease zerfällt, u. die Hydrolyse zurückgeht. Die Theorie, daß sich um das Ureasemolekül ein Gebiet hydrolytischer Wrkg. und darum eine Zone abgeschwächter Strahlung befindet, erklärt die Tatsache, daß bei Verminderung der Ureasekonz. unter einen bestimmten Wert auch die spezifische Wrkg. abnimmt. Eine synthetische Wrkg. nicht im Zerfall befindlicher Urease kann nur eintreten, wenn sich die Sphären hydrolytischer Wrkg. nicht völlig schneiden. Die Folgerung, daß in einer beliebigen Ureaselsg., deren Enzym sich im Verfall befindet, eine Synthese von Harnstoff aus $(NH_4)_2CO_3$ durch die vereinigte Wrkg. von Alkalität, Temp. und Zeit stattfindet, wird durch Verss. bestätigt. Ein App. zur Best. von p_H bei konstanter Temp. wird beschrieben. Durch Umtausch der H-Elektrode mit einer Ölelektrode kann damit auch die OH-Konz. zur Berechnung der Dissoziationsformel der Urease ausgeführt werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1113—29. 30/6. [27/7.*] 1236—52. 27/8. [29/3.*].

1406—23. 30/9. [3/5.*]; **28.** 23—36. 31/10. [31/5.*] 1919. Delft, Lab. d. Niederländ. Hefe- u. Spritfabrik.) HARTOGH.

Gertrud Woker, *Zum Assimilationsproblem.* Die Kohlensäure gehört zu den chemisch trägsten Verbb.; sie wird daher in gewöhnlicher Form von Reduktionsmitteln nur sehr wenig angegriffen. Damit sie chemischen Eingriffen, insbesondere Reduktionen, zugänglich wird, muß sie in ihrer molekularen Struktur verändert werden. Das findet wahrscheinlich durch Isomerisierung statt, indem ein Isomeres von Peroxyd-, bezw. Peroxydatstruktur gebildet wird, und zwar entweder ein primäres $C\leqslant^{O}_{O}$ oder ein sekundäres $C<^{O}_{O}$, welches dann durch Addition von H_2O liefern würde: $C<^{O-OH}_{OH}$. Vf. konnte experimentelt nachweisen, daß Dicarbonate im Entstehungs- wie Verschwindungszustand, sowie auch Carbonate unter den nämlichen Bedingungen reaktionsfähiger sind, als die beiden fertig vorliegenden Salze. Unter der Einw. eines starken Reduktors, des Methylalkohols, trat bei sehr intensiver Sonnenbestrahlung in einem Gemisch von Kalium- u. Natriumdicarbonat mit Kalium- und Natriumcarbonat eine gelblich bräunliche Verfärbung ein, sowie Reduktion FEHLINGscher Lösung. Zucker selbst ließ sich nicht nachweisen. Die entsprechenden Carbonate u. Dicarbonate allein reagierten nicht in gleicher Weise. Die Assimilation vollzieht sich nach Ansicht des Vfs. in einer Reduktionsphase u. einer darauffolgenden Kombinationsphase. Unter Zugrundelegung der Hilfsvorstellung der Isomerisierung und der Annahme, es liege das sekundäre Peroxyd $>C<^{O-OH}_{OH}$ vor, haben wir eine Verb., welche zur O_2-Abspaltung neigen und durch O_2-Abgabe die zur Kondensation prädisponierte Gruppe $H-\overset{|}{C}-OH$ liefern würde. „Indem man so auf B. und sofortige Weiterverarbeitung des ungesättigten und mit dem Formaldehyd $H-CH=O$ tautomeren Radikals $HO-\overset{|}{C}H$ abstellt, umgeht man, ohne auf ihre Vorteile zu verzichten, eine Reihe von Schwierigkeiten, die der schönen Formaldehydhypothese v. BAEYERS anhaften.“ Die Rk. von Methylalkohol u. CO_2 unter B. von Formaldehyd oder seinem Tautomeren kann bei CO_2-Überschuß zum Dioxyaceton führen, das für die Zuckersynthese und durch Reduktion für die Glycerinbildung wichtig sein kann. Die Reduktionen mit Methylalkohol sind auch deshalb interessant, weil der Methylalkohol im Pflanzenreich weit verbreitet ist, u. das Chlorophyll ein Ester des Methylalkohols ist. Vf. führt dann aus, wie aus mehreren reaktiven ungesättigten Gruppen $>CHOH$ in der „Kondensationsphase“ durch Aneinanderlagerung entstehen können: Glucose, Fructose, Inosit, der γ-Pyronring, Furfurol, Inosit, Pyrogallol, Hydrochinon usw. schließlich durch Reaktion mit dem vielleicht beim Zerfall vorher entstandener Formhydroxamsäure oder auf anderem Wege gebildeten Ammoniak die Alkaloide der Pyrollidin- und Piperidinreihe entstehen können. In einem letzten Abschnitt wird die Rolle des Chlorophylls beim Assimilationsprozeß besprochen, über welche die verschiedensten Meinungen herrschen. Angenommen wird, daß das Chlorophyll als Sensibilisator der Kohlensäureisomerisation und als Zwischenreaktionskatalysator der Kondensationsphase wirkt. Eine intermediäre Bindung der CH(OH)-Gruppe an das Mg-Atom des Chlorophylls ist dabei am wahrscheinlichsten, erfüllt auch die Forderung *Emil Fischers*, daß die Bildung opt.-akt. Körper aus inaktivem Ausgangsmaterial erklärt wird, da Bindung an eine asymmetrische Substanz, den Chlorophyllfarbstoff, erfolgt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **176.** 11—38. 21/7. [17/3.] 1919. Bern, Univ.-Lab. f. physik.-chem. Biologie.) ARON.

E. Gildemeister, *Über den Einfluß erhöhter Temperaturen auf die Oberflächenspannung von Bakterienaufschwemmungen.* Die Oberflächenspannung von Bakterien-

aufschwemmungen erfährt bei Erhöhung der Temp. Änderungen, die sich durch stalagmometrische Messung verfolgen lassen. Dabei zeigte sich bei den vom Vf. untersuchten Arten Übereinstimmung in den den Verlauf dieser Änderungen anzeigenden Kurven in zwei Gruppen, einerseits Typhus, Paratyphus, Vibrionen und Pyocyaneus, andererseits Ruhr, Coli und Staphylokokken umfassend, während sie bei FRIEDLÄNDERschen und Proteusbacillen einen nur für die betreffende Art charakteristischen Verlauf zeigen. Die Typhuskurve ist durch erhebliche Zunahme bei 80° (bei Pyocyaneus schon bei 60° deutlich) gekennzeichnet, die Ruhrkurve durch Ausbleiben charakteristischer Veränderungen bis 100°, die FRIEDLÄNDERsche Kurve durch Abnahme bei 80° und Zunahme bei 100°, die Proteuskurve durch ständige, schon bei 50° beginnende Abnahme. Bei einer Anzahl von Bakterienarten stimmen die Zunahmen der Oberflächenspannung mit den Punkten der Agglutinationshemmung überein, bei anderen läßt sich ein solcher Zusammenhang nicht nachweisen, oder zeigt sich sogar ein Gegensatz. Die Änderungen der Oberflächenspannung können danach nur einen Teil der Veränderungen anzeigen, die das Bakterienprotoplasma durch erhöhte Tempp. erfährt, u. die in ihrer Gesamtheit für den Verlauf der Agglutination maßgebend sein dürften. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 497—507. 31/10. 1919. Posen, Hygien. Inst.) SPIEGEL.

Arnulf Streck, *Über die oligodynamische Wirkung des Kupfers auf Bakterien.* Die Ergebnisse einer Reihe von experimentellen Unterss. über die oligodynamische Wrkg. des Cu werden folgendermaßen zusammengefaßt: Reines Kupfer wirkt in Leitungswasser auf Bakterien der Paratyphus-Coligruppe stark baktericid. Die oligodynamische Wrkg. einer Kupferfolie ist um so stärker, je kleiner das Wasservolumen, je größer die Kupferfolie, und je länger die Einwirkungsdauer ist. Um in 24 Stdn. eine Einsaat von 1000—100000 Keimen pro Kubizentimeter abzutöten, sind pro 10 ccm W. 0,45 qcm Kupferfolie nötig. Dieses Verhältnis ist für die entsprechenden Multipla gültig. Die oligodynamische Wrkg. des Kupfers ist in Glasflaschen, die längere Zeit durch Kupfer aktiviert waren, verstärkt. Glas wird durch oligodynamisch wirksames W. um so stärker aktiviert, je größer die aktivierende Kupferfolie, u. je länger die Aktivierungszeit war; die baktericide Kraft der Glaswand bleibt stets kleiner als die des aktivierenden W. (Hygien. Rdsch. **29**. 685 bis 692. 15/10. 717—23. 1/11. 1919. München, Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

W. Windisch und **Walther Dietrich**, *Die Beeinflussung der Gärung und des Hefelebens durch oberflächenaktive Stoffe.* Nach den Verss. der Vff. rufen schon die geringsten Mengen oberflächenaktiver Stoffe eine Verzögerung der Gärung hervor. Durch Veränderung der Oberflächenspannung der Würzen durch Spuren (0,05 bis 0,002 %) capillaraktiver Stoffe ist eine Veränderung der Gärgeschwindigkeit zu beobachten. Es handelt sich besonders um höhere Alkohole, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- u. Octylalkohol. W. HENNEBERG beobachtete bei Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen an Hefen Formveränderungen u. Fettbildung. (Wchschr. f. Brauerei **36**. 318. 1/11. 1919. Berlin, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) RAMMSTEDT.

Felix Klopstock, *Die Kaltblütertuberkulose.* Vf. ist der Ansicht, daß die Umwandlung des Warmblütertuberkelbacillus in den Typus der Kaltblütertuberkulose möglich ist. Das Bindeglied zwischen den bei 37° trocken u. langsam wachsenden Warmblütertuberkelbacillus und dem bei etwa 35° rasch und feucht wachsenden, warmblüteravirulenten Fisch-, Frosch-, Blindschleichentuberkelbacillus bildet der Schildkrötentuberkelbacillus FRIEDMANNS. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1269—72. 13/11. Berlin, Univ.-Poliklinik f. Lungenleidende.) BORINSKI.

Rich. Frenzel, *Beitrag zur Kenntnis gramnegativer meningokokkenähnlicher Diplokokken.* Anläßlich des Befundes eines als *Diplococcus mucosus* v. LINGELSHEIM anzusprechenden Diplococcus in Cerebrospinalflüssigkeit bei einem Meningitisfalle wird die Bedeutung derartiger Befunde unter Heranziehung der Literatur er-

örtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 509—17. 31/10. 1919. Bakteriol. Lab. des beratenden Hygienikers der 3. Armee.) Spiegel.

E. Pfister und **W. Böhme**, *Ein pathogener Diplococcus der Harnorgane und seine Autovaccinebehandlung.* Aus dem Harn eines an chronischer Pyelonephritis (ohne Zylinder) und an aseptischer Prostatitis Erkrankten wurde ein bisher noch nicht beobachteter Diplococcus in Reinkultur gezüchtet. Seine spezifischen Charakteristica bestehen in seiner ungewöhnlichen Zartheit auf allen Nährböden, ferner in seinem Verhalten auf den gebräuchlichsten Nährsubstraten, in der positiven Gramfärbung, seiner Gruppierung im mikroskopischen Präparat und seiner Beherrschung des klinischen Bildes. Der Diplococcus wurde zu einer Autovaccine verarbeitet, deren Erfolg nach den ersten Injektionen sich sofort durch Klärung des Harnes bemerkbar machte. Eine Beeinflussung der nephritischen Symptome blieb jedoch aus. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1063—64. 10/11. 1919. Dresden, Reservelazarett VI.) Borinski.

Alexander Belák, *Studien an zwei von v. Verebély aus Madurafüßen gezüchteten Pilzstämmen.* Ein schwarzer und ein weißer Pilz, beide wohl den Trichophytonarten nahestehend, werden beschrieben. Sie dürften als Glieder einer bereits ziemlich vielgestaltigen, voraussichtlich sich mit der Zeit noch verlängernden Reihe von Hyphenpilzen aufzufassen sein, die sämtlich gelegentlich das klinische Bild des Madurafußes hervorrufen können. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 528—30. 31/10. 1919. Budapest, Lab. d. Johannes-Sanatoriums; K. u. K. Garnisonspital Nr. XVII.) Spiegel.

R. Manninger, *Über eine Mutation des Geflügelcholerabacillus.* Während in der Regel Geflügelcholerastämme nach $^1/_2$-jähriger Züchtung in Bouillon vollvirulent auf Agar weitergezüchtet werden können, ergaben sich in einem Falle neben wenigen typischen, anfangs durchsichtigen Kolonien viele dunkelbraune, auch sonst erheblich abweichende, die sich bei näherer Unters. als solche einer fast virulenzlosen Abart herausstellten. Die einzelnen Bacillen dieser Abart unterscheiden sich von den virulenten in der Größe und im Kapselbildungsvermögen. Die Abart behielt in $1^1/_2$ jähriger Fortzüchtung die neuen Eigenschaften unverändert bei, außer der Farbe der Kolonien, die nach 3 Monaten aschgrau, nach weiteren 6 Monaten gelblich wurde. Die Identität mit der Ausgangsart erwies sich durch Agglutinationsprüfung und Immunisierungsverss. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 520—28. 31/10. 1919. Budapest, Inst. f. Seuchenlehre d. Tierärztl. Hochschule.) Spiegel.

P. Remlinger, *Ein Fall spontaner Heilung der durch Virus fixe erzeugten Tollwut beim Kaninchen (Einimpfung unter die Dura mater).* Der bisher einzig dastehende Fall, daß ein auf genanntem Wege infiziertes Tier zwar von einem schweren Krankheitsausbruch befallen wurde, dieser aber spontan in Heilung ging, wird beschrieben u. erörtert. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 735—39. Okt. 1919.) Spiegel.

Anna Hopffe, *Über einen bisher unbekannten, celluloselösenden, im Verdauungstraktus vorkommenden Aspergillus, „Aspergillus cellulosae", seine Züchtung und seine Eigenschaften.* Nachdem sich gezeigt hatte (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 374; C. **1919**. III. 830), daß die Celluloseverdauer nicht unter den allgemein bekannten Darmbewohnern zu suchen sind, wurde mit Hilfe von Mannitnährböden nach neuen Organismen gesucht. Dabei auftretende Mischkolonien, deren Bestandteile sehr schwer zu trennen waren, zeigten sich schließlich zusammengesetzt aus einem Amylobakter, der Cellulose unverändert läßt, und einem Schimmelpilz, der sie auffallend rasch und deutlich angreift. Dieser Pilz, dessen wesentliche Eigenschaften bereits in einer vorläufigen Mitteilung (vgl. Ellenberger, Ztschr. f. physiol. Ch. **96**. 236; C. **1916**. I. 1083) beschrieben sind, ähnelt am meisten dem Aspergillus niger, ist aber von ihm durch geringere Größe und das

bei 35—37° liegende Wachstumsoptimum unterschieden, daher als neue Art aufzufassen, die wegen der charakteristischen Einw. auf Cellulose den obigen Namen erhielt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 531—37. 31/10. 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch., Phys.-chem. Abt.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Egon Rach, *Die Milch als Vergleichseinheit für die Nährwertkonzentration der Nahrungsmittel.* PIRQUET (vgl. Münch. med. Wchschr. **64**. 515; C. **1917**. II. 24) hat die Nährwertkonz. der Milch als Vergleichseinheit für die Konz. der anderen Nahrungsmittel aufgestellt. Vf. erläutert an der Hand von Beispielen das Wesen und die Vorzüge dieser Nährmittelberechnungsart. (Münch. med. Wchschr. **66**. 1196—97. 17/10. 1919. Wien, Pädiatr. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

Karl Bornstein, *Kriegslehren für die Friedensernährung.* Die Milchkühe müssen nach Möglichkeit erhalten werden, die Einschränkung des Viehbestandes soll in erster Linie bei den Schweinen vorgenommen werden. Gerste und Weizen soll nicht zu Brauzwecken zur Verfügung gestellt werden. Dann wird eine ausreichende Eiweißmenge vorhanden sein. Eiweiß ist nicht gleichbedeutend mit Fleisch. Der Eiweißbedarf, vor allem der Kranken, muß mit pflanzlichen u. Milcheiweiß gedeckt werden. Alles muß daran gesetzt werden, um uns mit Brot und Kartoffeln, den Grundlagen einer sättigenden und arbeitsfähig erhaltenden Ernährung, satt zu machen. Herst. eines gut verdaulichen Vollkornbrotes ist dringend erforderlich. Das Eiweiß- u. Kohlenhydratproblem ist leicht zu lösen, schwieriger ist das Fettproblem, doch errechnet Vf. bei Erhaltung der Milchkühe und vermehrtem Anbau von Ölfrucht etwa 200 g Fett pro Woche. Die Lehre von der Zubereitung der Speisen nach wissenschaftlichen Grundsätzen, die „Bromatik", muß vertieft werden. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 968—72. 13/10. [16/7.*] 1919.) ARON.

M. Hindhede, *Einfluß der dänischen Ernährungsrationierung auf den Gesundheitszustand.* Vf. schildert die dänische Kriegskost im Jahre 1917, deren wesentlichsten Merkmale in dem Fehlen von animalischen Nahrungsmitteln und einem Kriegsbrot bestanden, das aus 100%ig ausgemahlenem Roggen mit einem Zusatz von Weizenkleie hergestellt war. An der Hand von statistischem Material zeigt Vf., daß sich unter dem Einfluß dieser Ernährungsweise der Gesundheitszustand der dänischen Bevölkerung sehr gehoben habe. Die Sterblichkeit ging bei den Männern um 34%, bei den Frauen um 17% zurück. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1236—37. 6/11. 1919.) BORINSKI.

Max Rubner, *Bemerkungen zum vorstehenden Aufsatz Hindhedes.* Die Verhältnisse in Dänemark, dessen 3 Millionen Einwohner zum großen Teil landwirtschaftbetreibende Selbstversorger sind, lassen sich mit deutschen Zuständen nicht vergleichen. Die Annahme HINDHEDES, daß sein kleiehaltiges Brot gut verdaulich ist, hat Vf. experimentell widerlegt. Die Statistik HINDHEDES ist fehlerhaft und unbrauchbar. Zu den wichtigsten Aufgaben Deutschlands gehört die Hebung der Tierhaltung. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1237—38. 6/11. 1919.) BORINSKI.

P. Grabley, *Die Demineralisation der Nahrung als Ursache zurzeit endemisch auftretender Wachstumsstörungen und Stoffwechselkrankheiten.* Die in den Kriegsjahren häufig beobachteten Wachstums-, Stoffwechsel- u. Konstitutionskrankheiten sind auf die Demineralisation unseres Bodens und unserer Nährstoffe zurückzuführen. Die vorhandenen Nahrungsmittel waren also nicht durch Zusätze oft zum Schaden der Qualität zu strecken, um eine größere Quantität zu erzielen; die Qualität wäre vielmehr durch Mineralstoffzufuhr zu bessern und dadurch die Ausnutzung der verfütterten M. zu erhöhen. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1238—39. 6/11. 1919. Woltersdorfer Schleuse.) BORINSKI.

P. Waentig und **W. Gierisch**, *Über Celluloseverdauung in vitro zum Zwecke der Feststellung der Verdaulichkeit cellulosehaltiger Futtermittel.* Es wurde versucht, über die Verdaulichkeit von Cellulosepräparaten dadurch Aufschluß zu erhalten, daß man den Inhalt bestimmter Darmabschnitte normal gefütterter Tiere unter konstanten Versuchsbedingungen auf das zu prüfende Material 3—4 Tage bei 37° einwirken ließ. Eine Verdauung der Cellulose zeigte sich dann in einem Gew.-Verlust des ungelöst verbliebenen Rückstandes. Als Verdauungsfl. wurde der gesiebte Inhalt des Caecums und Colons von Pferden und Kühen, sowie Aufschwemmungen frischen Kotes dieser Tiere gewählt, als Cellulosematerial aufgeschlossenes Holzmehl, Sulfitcellulose, mit Natron aufgeschlossener Strohstoff, unverändertes Roggenstroh und verschiedene chemisch und mechanisch vorbehandelte Holzmehle. Vergleicht man nun die durch bakterielle Zers. entstehenden Verluste mit den Rohfaserverlusten, die das betreffende Material beim Durchgang durch den Verdauungsschlauch des lebenden Tieres erfährt, so ergibt sich zunächst, daß eine relative Übereinstimmung zwischen beiden Verdauungsgrößen besteht. In den Fällen, in denen beim Tierversuch beträchtliche Mengen von Rohfaser im Verdauungschlauch verschwinden, ist auch in vitro eine merkliche Verdauung festzustellen. Die in vitro verdauten Massen sind jedoch erheblich kleiner, was sich durch den Wegfall der regulatorischen Verhältnisse, welche im Verdauungsschlauche bestehen, erklärt. Bei den Kotverss. ist die celluloselösende Wrkg. geringer als bei der Verwendung von Darminhalt. Reinkulturen celluloselösender Bakterien zeigten eine starke Einw. Die Ergebnisse sind jedoch in quantitativer Hinsicht schwankend und lassen sich nicht analytisch verwerten. Aus sämtlichen Verss. wird geschlossen, daß die Verdauung der Cellulose in vitro nur orientierenden Wert besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 213—24. 1/9. [23/7.] 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

P. Waentig, *Nochmals die tierische Rohfaserverdauung.* Versuche über die Verdauung der Rohfaser in einem aufgeschlossenen Stroh ergaben am Hund im Gegensatz zum Pflanzenfresser ein negatives Resultat. Die Ausnutzung der Rohfaser des getrockneten Strohstoffs wurde in der Weise ausgeführt, daß man dem Versuchstier eine bekannte Menge Strohstoff mit bekanntem Gehalt an Rohfaser mit einem sehr rohfaserarmen Beifutter verfüttert und in dem mit diesem Futter abgeschiedenen Kot den eingetretenen Verlust an Rohfaser ermittelte. Eine Ausnutzung war nicht oder nur in sehr geringem Maße (5—9% der verfütterten Rohfaser) festzustellen. Bei Verfütterung von Rohfaser in Form von Naturrockenstroh ergab sich eine Verwertung von etwas mehr als 10%. Wahrscheinlich sind im Naturstroh noch leichter lösl. Bestandteile enthalten, die bei der chemischen Behandlung des aufgeschlossenen Strohes entfernt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 225—30. 1/9. [27/7.] 1919. Dresden, Physiol. Inst. d. tierärztlichen Hochschule.) GUGGENHEIM.

A. Joel, *Über den Einfluß der Temperatur auf den Sauerstoffverbrauch wechselwarmer Tiere. Ein Beitrag zur vergleichenden Physiologie der Atmung.* Die Ausführung der Verss. erfolgte mit den von COHNHEIM ausgearbeiteten Respirationsapparat für isolierte Organe (Beschreibung und Abbildung vgl. Original). An Dytiscus marginalis, Aeschnalarven, Lumbric. terr., Limnaeus stagnalis, Serranus cabrilla, Rana fusca, Pelobates fuscus und Larven von R. fusca ist nachgewiesen, daß der O-Verbrauch bis zu einem bestimmten Punkte mit der Temp. ungefähr entsprechend der VAN'T HOFFschen RGT Regel ansteigt. Oberhalb dieses Punktes sinkt der Verbrauch wieder, außer bei Lumbric., so daß die O_2 Kurve und die CO_2 Kurve divergieren; die betreffende Temp. wurde außer von Serranus von allen Versuchstieren gut ertragen u. lag bei Aeschna und Pelobates nahe den für diese Tiere physiologischen Tempp. Durch Verss. an Froschlarven und Zwergfröschen

wird wahrscheinlich gemacht, daß das Sinken der O_2-Kurve mit der Lokalisierung des Atomprozesses, einem Zeichen der allgemeinen organologischen Differenzierung des Tierkörpers, im Zusammenhang steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 231—63. 1/9. [18/7.] 1919. Hamburg, Physiol. Inst. d. Univ. Allgemeines Krankenhaus Eppendorf.) GUGGENHEIM.

I. Traube, *Die physikalische Theorie der Arzneimittel- und Giftwirkung.* Vf. sucht unter Bezugnahme auf vorliegende Unterss. von narkotischen, desinfizierenden, erregenden Mitteln, Alkaloiden, Toxinen usw. den Beweis zu erbringen, daß chemische Konstitution u. Konfiguration meist nur so weit für die Wirksamkeit in Betracht kommen, als sie die physikalischen Eigenschaften, wie die Oberflächenaktivität und die zahlreichen hiervon abhängigen Eigenschaften (Osmose, Quellung, Flockung, Adsorption, Löslichkeit usw.), bedingen (vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **25**. 388; Chem.-Ztg. **42**. 521; C. **1916**. I. 266. **1919**. III. 69). Es wird deshalb die Forderung nach größerer Berücksichtigung der physiko-therapeutischen Richtung in Forschung und Unterricht erhoben. (Biochem. Ztschr. **98**. 177—96. 31/10. [25/7.] 1919. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

Rudolf Cobet, *Über den Einfluß der arsenigen Säure auf wachsende Gewebe.* Es sollte die Möglichkeit geprüft werden, daß arsenige Säure in kleinen Gaben ganz allgemein einen wachstumsfördernden Reiz auf junge Zellen ausübe. Für Pflanzen (Gartenkresse, Zwiebeln, Erbsen) erwies sie sich bis zu einer Konz. von 1 : 200000 herab als starkes Gift, das das Wachstum der Wurzeln hemmt u. diese zum Absterben bringt. Eine Wachstumsförderung konnte auch durch stärker verd. Arsenlsgg. nicht festgestellt werden. — Niedere Tiere (Froschlaich, Kaulquappen) sind gegen As_2O_3 widerstandsfähiger; erst bei Konz. 1 : 40000 wurden sie in etwa 1 Woche getötet. Ein deutlicher Einfluß auf das Wachstum war auch hier nicht zu erkennen, nicht einmal eine Wachstumshemmung bei Lsgg., deren Konz. der tödlichen nahekam. (Biochem. Ztschr. **98**. 294—313. 31/10. [5/8.] 1919. Greifswald, Medizin. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

Fred Ransom, *Erworbene Toleranz für Alkohol beim Froschherz.* Beim Froschherz wurde in Durchströmungsverss. mit A. gezeigt, daß 1. eine spontane Erholung von der toxischen Konz. des A. in dessen Ggw. stattfinden kann, daß 2. nach Vergiftung mit einer starken Lsg. der Austausch gegen eine etwas schwächere, aber immerhin noch toxische Konz. eine mehr oder weniger deutliche Erholung bewirkt. Es wird angenommen, daß die spontane Wiedererholung das Zeichen einer erworbenen Toleranz ist. Nach toxischen alkohol. Lsgg. erholt sich das Herz niemals wieder vollständig, nach schwächeren Lsgg. waren die Resultate günstiger. (Journ. of Physiol. **53**. 141—46. 5/9. 1919. London, Frauen-Medizinschule, Pharm. Lab.) ARON.

C. Lovatt Evans, *Beobachtungen über den Sauerstoffmangel des Blutes durch Cyanide.* Während große Dosen der Cyanide rasch u. unabwendbar toxisch wirken, scheinen kleine Dosen ihre ganze physiologische Wrkg. durch den Sauerstoffmangel, den sie hervorrufen, auszuüben. Die Erstickung, die durch die Cyanide veranlaßt wird, unterscheidet sich von der durch indifferente Gase hervorgerufenen durch das außerordentlich plötzliche Einsetzen u. das langsame Verschwinden; in anderer Hinsicht scheinen die Wrkgg. gleich zu sein auf glatte, quergestreifte und Herzmuskulatur, auf Nerven und Nervenzentren, sowie die allgemeinen physiologischen Wirkungen. — Die Reaktionsfähigkeit des Gefäßsystems auf Adrenalin oder Splanchnicusreizung u. des Herzens auf Vagusreizung ist vermindert oder erlischt bei hochgradiger O_2-Armut des Blutes. (Journ. of Physiol. **53**. 17—40. 5/9. 1919. Leeds, Physiol. Dept. d. Univ.) ARON.

A. H. Hübner, *Über Dinitrobenzolvergiftungen.* Bericht über einige Fälle von Vergiftungen durch Dinitrobenzol. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß gleichzeitiger Genuß von A. die Giftwrkg. des Dinitrobenzols verstärkt. (Dtsch.

med. Wchschr. **45**. 1272—73. 13/11. 1919. Bonn, Klinik f. psychisch und Nervenkranke.) BORINSKI.

J. N. Langley, *Vasomotorische Zentren. I. Wirkung von Strychnin auf den Blutdruck von „Rückenmarkstieren"*. Beobachtungen an enthirnten Katzen, denen das Rückenmark durchtrennt, u. Curare intravenös gegeben wurde. Kleine Strychninmengen verursachen einen hohen Anstieg des Blutdrucks. Nach Exstirpation der Nebennieren ist der Blutdruckanstieg bei enthirnten Katzen rasch und hoch. Bei Wiederholung der Strychnininjektionen läßt die blutdrucksteigernde Wrkg. allmählich nach; der Blutdruck sinkt sogar, ganz besonders, wenn er in diesem Stadium durch Reizung des Rückenmarks oder Adrenalininjektionen erhöht wird. Diese Blutdrucksenkung ist peripheren Ursprungs. Die Wrkg. des Strychnins wird durch die Reizung von Zellen des Zentralnervensystems erklärt. Das Blutdrucksteigerung bewirkende Zentrum in dem Rückenmark ist aber nicht mit den Muskelbewegungszentren verbunden. (Journ. of Physiol. **53**. 120—34. 5/9. 1919. Cambridge, Physiol. Lab.) ARON.

Emil Bürgi und **C. F. v. Traczewski** (unter Mitwirkung von **Sch. Baß**, **A. Braunstein** und **S. Fridkiß**), *Über die biologischen und pharmakologischen Eigenschaften des Chlorophylls.* Ausführliche Schilderung der Verss. an experimentell (durch Blutentziehung oder durch Einw. von Phenylhydrazin) anämisch gemachten Kaninchen, deren Ergebnisse bereits früher von BÜRGI (Therap. Monatsh. **32**. 1; C. **1918**. II. 643) mitgeteilt wurden. Die hier gefundenen Wrkgg. stimmen mit denjenigen überein, die GRIGORIEW (Biochem. Ztschr. **98**. 284; folgendes Ref.) an n. Tieren fand. (Biochem. Ztschr. **98**. 256—84. 31/10. [1/8.] 1919. Bern, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

R. Grigoriew, *Über die blutbildenden Eigenschaften des Chlorophylls.* (Vgl. BÜRGI und v. TRACZEWSKI, Biochem. Ztschr. **98**. 256; vorst. Ref.). Auch bei n. oder nur leicht anämischen Kaninchen, deren Blutbefund sich während längeren Aufenthaltes im Institute nicht wesentlich verändert, jedenfalls nicht verbessert hatte, wirkte Chlorophyll in Form von reinem Phaeophytin auf die Steigerung des Hämoglobingehaltes und der Erythrocytenzahl besser, als Fe; den besten Erfolg hatte auch hier eine Kombination beider. (Biochem. Ztschr. **98**. 284—93. 31/10. [1/8.] 1919. Bern, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Frieda Baumm, *Unsere Erfahrungen mit Nirvanol.* Nirvanol ist das γ,γ-Phenyläthylhydantoin; es wurde in Mengen von 0,3—1 g seiner Geschmacklosigkeit wegen gegenüber anderen Schlafmitteln gern genommen und erwies sich als ein unschädliches, zuverlässiges Schlafmittel. Ein kleiner Teil der Patienten klagte nach 0,5 g am folgenden Morgen über Müdigkeitsgefühl, Abgeschlagenheit, Druck auf den Kopf, „Nirvanolkater". Irgend ein schädlicher Einfluß auf Herz oder Gefäße, Nieren oder Reflexe wurde nicht beobachtet, ebensowenig bei der angewandten Dosierung Fieber oder Exantheme. (Therap. Monatsh. **33**. 385—86. Oktober 1919. Königsberg, Mediz. Univ.-Klinik.) ARON.

W. Böttcher, *Über die Verwendung des Orthoforms in der Psychiatrie.* Empfehlung von Orthoform zur Bekämpfung des Juckreizes. Wo das Orthoform nicht vertragen wird, kann man das weniger reizende, ihm verwandte *Propaesin* (p-Amidobenzoesäurepropylester) benutzen. (Berl. klin. Wchschr. **56**. 1084. 17/11. 1919.) BORINSKI.

Friedemann, *Salicylnebenwirkungen.* Bericht über Krankheitserscheinungen, die nach Einnahme von Aspirin (2 Tabletten) aufgetreten waren. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1251. 6/11. 1919. Berlin-Schöneberg.) BORINSKI.

I. Traube, *Die Oberflächenaktivität der Homologen des Hydrochinins und deren Toxine. Beitrag zur Theorie der Desinfektion.* Die Unterss. von ESCHBAUM (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **28**. 397; C. **1919**. II. 389) und eigene, auf weitere Äther des

Hydrocupreins und die zugehörigen Toxine ausgedehnte Verss. des Vfs. zeigen, daß die desinfizierenden Eigenschaften dieser Verbb. gegenüber zahlreichen Bakterien und Kokken ihren Oberflächenaktivitäten parallel gehen. Die betreffenden Mikroorganismen sind meist grampositiv, u. es ergab sich völlige Analogie zwischen der Farbstoffempfindlichkeit der Mikroorganismen gegenüber basischen Farbstoffen (vgl. Eisenberg, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **71.** 420; C. **1914.** I. 172) und der Adsorptionsfähigkeit der oberflächenaktiven Hydrocupreine u. Hydrocupreintoxine. (Biochem. Ztschr. **98.** 197—204. 31/10. [25/7] 1919.) Spiegel.

A. Heffter, *Vergiftungen durch Skopoliawurzel (Tollrübe) in Litauen.* Beschreibung der Vergiftungserscheinungen einer Abkochung von Tollrübenwurzeln bei vier Personen: Trockenheit im Halse, Schluckbeschwerden, Angst u. vor allem Delirium. Keine Dauerschädigung. Benutzung des Wurzelstückes einer Tollrübe von Fingerlänge u. Fingerdicke, in Milch abgekocht, als Abtreibungsmittel führte in einem anderen Falle zum Tode. Alkaloide, welche die Vitalische Rk. gaben u. am Auge starke Pupillenerweiterung erzeugten, wurden nachgewiesen. (Therap. Monatsh. **33.** 387—88. Oktober 1919.) Aron.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. Moro, *Die Bedeutung der endogenen Infektion des Dünndarms für das Zustandekommen der Dyspepsie.* Die dyspeptischen Störungen bei Säuglingen sind in ihrer überwiegenden Mehrzahl dem Typus der Gärungsdyspepsie zuzurechnen. Die Gärung kommt entweder dadurch zustande, daß unresorbiertes Kohlenhydrat, vor allem Zucker, in das Bakteriengebiet des Dickdarms gelangt, oder so, daß Darmbakterien den Zucker vor seiner Resorption gewissermaßen entgegenkommen, d. d., daß der normalerweise fast keimfreie Dünndarm bakterienhaltig wird. Zum Auftreten einer Bakterienvegetation im Dünndarm kommt es dann, wenn sich die wenigen seßhaften Keime an Ort u. Stelle lebhaft vermehren, oder wenn Bakterien vom Dickdarm (und Magen) her in den Dünndarm einwandern. Vf. bezeichnet diesen Vorgang als endogene Infektion des Dünndarms. Die Infektion des Dünndarms kann entweder leichterer Art sein und beschränkt sich dann ausschließlich auf den Darminhalt, oder sie ist schwerer und ergreift dann auch die Darmwand. In diesem Fall wird der Darm abnorm durchlässig. (Münch. med. Wchschr. **66.** 1134—35. 3/10. 1919. Heidelberg, Kinderklinik.) Borinski.

J. Mellanby, *Der Einfluß des Nervensystems auf Blutzuckergehalt und Zuckerausscheidung.* Zur Bestätigung einer früher von Mellanby und Box (Biochem. Journ. **13** 65; C. **1919.** III. 293) aufgestellten Hypothese untersuchte Vf. den Einfluß des Nervensystems auf die Regulation des Blutzuckers. Der Urin narkotisierter Katzen enthält Dextrose. Der Glykosurie entspricht eine Steigerung des Blutzuckergehaltes bis auf 0,6%. Die Hyperglykämie u. Glykosurie wird hervorgerufen durch das Narkoticum und in viel höherem Maße durch den Nervenshock infolge des operativen Eingriffes. Der Urin von Tieren, bei denen das Gehirn, aber nicht das verlängerte Mark durch Verschluß einer Carotis ausgeschaltet ist, enthält Dextrose. Wird das Gehirn u. das verlängerte Mark ausgeschaltet, so ist der Urin frei von Zucker, sobald die anfängliche, durch die Narkose u. den operativen Eingriff verursachte Zuckerausscheidung zurückgegangen ist.

Die beobachteten Tatsachen werden durch folgende Hypothese erklärt: Der Blutzuckergehalt wird durch ein zwischen dem Gehirn und dem Rückenmark gelegenes Zentrum reguliert, das durch zuführende Nerven gereizt, vom Gehirn aus gehemmt wird. Ausschaltung des Gehirns sowohl durch ein Narkoticum wie durch Unterbindung einer Carotis veranlaßt einen Zustand der Übererregbarkeit des Zentrums mit nachfolgender Hyperglykämie und Glykosurie. (Journ. of Physiol. **53.** 1—16. 5/9. 1919. London, St. Thomas' Hospital, Physiol. Lab.) Aron.

Erich Hoffmann, *Über eine nach innen gerichtete Schutzfunktion der Haut (Esophylaxie) nebst Bemerkungen über die Entstehung der Paralyse.* Die Haut besitzt eine besondere biologische Funktion (Esophylaxie), vermöge deren sie Schutz- u. Heilstoffe zu produzieren vermag, die die inneren Organe u. das Nervensystem im Kampfe gegen Parasiten und deren Gifte unterstützen und vor ihnen behüten. Die Tatsache, daß Tabiker und Paralytiker im Frühstadium ihrer Syphilis häufig nur an geringen Hauterscheinungen gelitten haben, spricht dafür, daß infolge der mangelnden Hautrk. nicht genügende Mengen von immunisierenden Substanzen gebildet worden sind. (Dtsch. med. Wchschr. **45**. 1233—36. 6/11. 1919. Bonn, Hautklinik d. Univ.) Borinski.

T. R. Parsons, *Die Reaktion und das Kohlensäurebindungsvermögen des Blutes, mathematisch behandelt.* Vf. berechnet den Gesamtgehalt des Blutes an Natrium und dann das Gleichgewicht in einem System, das aus Kohlensäure und einer anderen schwachen Säure (den Eiweißkörpern) einerseits, dem Natrium andererseits besteht. Die CO_2-Dissoziationskurve des Blutes ist identisch mit der des genannten Systems. Eine Unters. der Einw. der O_2-Sättigung auf das CO_2-Bindungsvermögen des Blutes zeigt, daß unter den Eiweißkörpern das Hämoglobin weitaus die wichtigste Rolle spielt. — Die Konz. des „verfügbaren" Natriums im Blut kann berechnet werden aus den Ergebnissen der Blutaschenanalysen, dem maximalen CO_2-Bindungsvermögen des Blutes und der CO_2-Dissoziationskurve selbst. Der nach allen drei Methoden berechnete Wert ist übereinstimmend von der Größenordnung $4{,}5 \times 10^{-2}$ N. O_2-Sättigung verändert die Konz. des verfügbaren Natriums nicht. Die gesamte gebundene CO_2 im Blute ist in Form von Dicarbonat vorhanden, aber die Eiweißkörper des Blutes geben dem Blut eine Eigenschaft, welche reine Dicarbonatlsgg. nicht besitzen, nämlich die eines wirksamen CO_2-Trägers. (Journ. of Physiol. **53**. 42—58. 5/9. 1919. Cambridge, Physiol. Lab.) Aron.

Wilhelm Stepp, *Über das Vorkommen von Glucuronsäuren im menschlichen Blute.* (Vorläufige Mitteilung.) Der Rest C-Gehalt des mit Phosphorwolframsäure enteiweißten Blutes ist nur zum geringen Teil durch bekannte Verbb. erklärt. Vf. findet, daß wahrscheinlich auch die Glucuronsäure daran beteiligt ist. In den eingeengten enteiweißten Blutproben von Gesunden, Diabetikern und Nephritikern wurde stets eine positive Naphthoresorcinprobe erhalten. Den stärksten Ausfall der Rk. ergeben die Nephritiker im Stadium der Azotämie. Im Blute einiger Diabetiker war die Probe auffallend schwach und deutete auf einen subnormalen Glucuronsäuregehalt. Damit im Einklang steht der nach Abzug des Blutzuckers verbleibende geringe Rest-C des Diabetikerblutes. Zur Ausführung der Naphthoresorcinprobe werden 0,3—0,5 ccm der eingeengten Lsg. mit einigen Körnchen Naphthoresorcin versetzt, die gleiche Menge konz. oder 25%ig. HCl zugefügt und etwa ½ Minute gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der gebildete Farbstoff mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ä. wurde dabei blauviolett, während die wss. Fl. eine grüne Fluorescenz zeigte. Neben der N-Probe wurde auch noch die Phloroglucin- und Orcinprobe ausgeführt. Erstere war stets positiv (tief rote Färbung); die Orcinprobe gab einen stark positiven Ausfall, wenn man sie in der von Bial (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 528; C. **1902**. II. 1004) angegebenen Weise ausführte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **107**. 264—68. 1/9. [4/8.] 1919. Gießen, Med. Univ.-Klinik.) Guggenheim.

H. Straub und **Klothilde Meier**, *Blutgasanalysen.* III. Mitteilung. *Die Chlorionenpermeabilität menschlicher Erythrocyten.* (II. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **90**. 305; C. **1919**. II. 228.) Bei allmählicher Titration von Blutkörperchensuspensionen mit CO_2 ergab sich, daß die Körperchen zunächst wie eine gegenüber H_2CO_3 schwache Säure wirken, wodurch sie Pufferwrkg. entfalten. Die Wasser-

stoffzahl $p_H = 7{,}00$ im Zellinnern wird, wenn NaCl den entscheidenden Bestandteil der Außenflüssigkeit bildet, stets dann überschritten, wenn diese Fl. die Wasserstoffzahl $p_H = 6{,}67$ durchläuft. Dieses Ergebnis weist auf eine von der Zus. und der Wasserstoffzahl der Außenfl. abhängige plötzliche Änderung der Membrandurchgängigkeit und auf ein in diesem Augenblick eintretendes Eindringen von Anionen in die Blutkörperchen hin. Vff. erklären die Erscheinung in Analogie mit den früher (l. c.) als kolloidale Entladung des Hämoglobins gedeuteten Vorgängen durch eine plötzliche Änderung des Kolloidzustandes der Plasmahaut unter dem Einflusse der Wasserstoffzahl der Suspensionsfl. und der darin enthaltenen Cl- und Na-Ionen. In welcher Konz. diese in der Außenfl. vorhanden sind, ist für den Ausfall der Rk. gleichgültig, wenn nur ein gewisses Minimum von ihnen da ist u. durch passende Zusätze von Elektrolyten oder Nichtleitern Isotonie hergestellt ist. Hypertonische (0,2-molare) NaCl-Lsg. als Suspensionsfl. ändert die Lage des NaCl-Knicks nicht, bei Verwendung hypotonischer (0,102-molarer) NaCl-Lsg. tritt dieser hingegen wesentlich früher, als bei Verwendung isotonischer Lsgg., auf. — Die Gesetze der hier gefundenen Permeabilitätsänderungen, die sich gerade auf diejenigen Substanzen beziehen, für die die Lipoidtheorie nicht gilt und auch die TRAUBEsche Haftdrucktheorie nicht befriedigt, können eine Ergänzung oder einen Ersatz jener bieten. (Biochem. Ztschr. **98**. 205—27. 31/10. [18/7.] 1919. München, I. mediz. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

H. Straub und **Klothilde Meier**, *Blutgasanalysen.* IV. Mitteilung. *Der Einfluß der Alkalikationen auf Hämoglobin und Zellmembran.* (III. Mitteilung: vgl. Biochem. Ztschr. **98**. 205; vorst. Ref.) Der Einfluß der Alkalikationen auf die Ladung des Hämoglobins und auf die Ionendurchgängigkeit der Zellmembran äußert sich darin, daß sie die Wrkg. des H-Ions unterstützen, und zwar in der Reihenfolge $Li = Na < K < Rb < Cs$. Die Ionendurchgängigkeit der Zellmembran liegt für Li^+ und Na^+ bei $p_H = 6{,}67$, für K^+ bei $p_H = 6{,}80$, für Rb^+ bei $p_H = 6{,}92$, für Cs^+ bei $p_H = 7{,}06$. Die Entladung des Hämoglobins erfolgt bei Zusatz von Na^+ u. K^+ bei $p_H = 7{,}00$, von Rb^+ bei $p_H = 7{,}22$, von Cs^+ bei $p_H = 7{,}34$. Das die Entladung begünstigende Prinzip, als „b" bezeichnet, nimmt in seiner Wrkg. auf die Zellmembran in der untersuchten Reihe vom Na ab in geometrischer Progression an Wirksamkeit zu; bzgl. der Wrkg. auf die Hämoglobinentladung besteht dasselbe Gesetz mit der Ausnahme, daß K sich hierbei nicht von Na unterscheidet. Die Wirksamkeit des Prinzips b beginnt bei um so niedrigerer Konz. des Ions, in je wirksamerer Form es in diesem enthalten ist, und erreicht mit steigender Ionenkonz. sehr bald ein Maximum. Oberhalb dieser Konz. ist die Wasserstoffzahl, bei der die Zellmembran durchgängig wird, von der Konzentration des wirksamen Ions unabhängig. — Das NH_4-Ion besitzt in niedrigen Konzentrationen b in noch höherem Maße, als die Alkaliionen; bei geeigneter NH_4^+-Konz. wird die Zellmembran schon bei $p_H = 7{,}48$ durchgängig; mit Erhöhung der NH_4^+-Konz. macht sich aber in zunehmendem Grade ein dem ersten antagonistisches Prinzip „a" geltend, das die Durchgängigkeit der Membran erschwert, bis schließlich ein Gleichgewichtszustand beider, anscheinend für die Zellmembran bei $p_H = 6{,}84$ liegend, erreicht wird. Bzgl. der Wrkg. von NH_4^+ auf die Ladung des Hämoglobins ergeben sich prinzipiell die gleichen Verhältnisse.

Die Beobachtungen über die Durchgängigkeit der Zellmembran zeigen weitgehende Analogien mit den Erscheinungen der Kolloidfällung unter dem Einfluß der Ionen, deren Adsorption dabei wahrscheinlich eine entscheidende Rolle spielt. Doch dürfte die Adsorptionstheorie zur letzten Erklärung der Erscheinungen, besonders der gesetzmäßigen geometrischen Progression bei der Wirksamkeit von b und der von NH_4^+ gemachten Beobachtungen, nicht ausreichen, vielmehr ein mit der physikalisch-chemischen Konstitution der Materie in Beziehung stehendes

Gesetz zugrunde liegen. (Biochem. Ztschr. **98**. 228—55. 31/10. [18/7.] 1919. München, I. Med. Klinik d. Univ.) Spiegel.

L. **Launoy**, *Über die antagonistische Wirkung des Blutserums einiger Säugetiere auf die Mikrobenproteasen.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur **33**. 1; C. r. de soc. biologie **82**. 57. 263. 578; C. **1919**. II. 548. III. 170. 584.) Es besteht ein beträchtlicher Unterschied in der Proteolyse von Gelatine, je nachdem Blutserum mit Trypsin oder Blutserum mit Bakterienprotease einwirkt. Im ersten Falle kann die Proteolyse bei Ggw. von genug Serum O oder beinahe O werden, im zweiten geht sie stets vor sich. Die Sera von Mensch, Pferd, Kaninchen, Meerschweinchen besitzen also gegenüber Bakterienproteasen nicht das gleiche Hemmungsvermögen wie gegenüber dem Trypsin des Säugetierpankreas. Ihre Wrkg. auf die Proteasen von B. pyocyaneus, Micrococcus prodigiosus, M. proteus, Vibrio cholerae charakterisiert sich lediglich als Verminderung der Wrkg. Dabei wirkt Pferdeserum am stärksten, dann folgt dasjenige des Menschen und das des Kaninchens. Unterhalb einer gewissen Menge Serum verschwindet die Hemmungswrkg. und macht sie sogar einer begünstigenden Platz. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 657—77. Oktober. [15/7.] 1919.) Spiegel.

A. Marie, *Über die Art der Wirkung des Adrenalins auf die Bakterientoxine.* (Veröffentlicht gelegentlich des Jubiläums von E. Metschnikoff. Vgl. auch C. r. soc. de biologie **82**. 581; C. **1919**. III. 401.) Während Adrenalin Toxine neutralisiert, die zur B. von Antitoxinen Anlaß geben, ist es gegenüber Alkaloiden, die diese Fähigkeit nicht besitzen, ohne Wrkg. Der Umstand, daß die Wirksamkeit des Toxin-Adrenalingemisches gegenüber den einzelnen Tierarten recht verschieden ist, erschwert eine Erklärung der Art, wie das Adrenalin auf die Toxine wirkt, ohne Zuhilfenahme von Antikörpern. Dazu kommt das verschiedene Verhalten, je nachdem man ein Gemisch von Toxin u. Adrenalin oder beide Substanzen getrennt injiziert (vgl. Ann. Inst. Pasteur **32**. 97; C. **1918**. II. 646). Im zweiten Falle kann Verschwinden des Toxins aus dem Blute auch noch beobachtet werden, wenn es erst zu einer Zeit injiziert wurde, zu der von dem früher injizierten Adrenalin sicher keine Spur mehr vorhanden war. Man kommt dadurch zu der Hypothese, daß eine Neutralisation des Toxins wohl durch in der Nähe der symphathischen Nervenendigungen fixiertes Adrenalin erfolgen kann, aber auch nach dessen Verschwinden durch einen Antikörper des Blutserums.

Wie früher gezeigt wurde, läßt die Mischung von Tetanustoxin mit Adrenalin die Antigeneigenschaften des ersten unverändert. Es zeigte sich nun ferner, daß das aus solchem Gemisch durch Dialyse entfernte Adrenalin selbst sich mit Antigeneigenschaften beladet, während das Toxin für sich nicht dialysierbar ist. Dieses dialysierte Tetanusantigen, das keine tetanisierende Wrkg. hat, bewirkt sehr schnelles Auftreten von spezifischem Antitoxin im Organismus. Auch Adrenalin oder wss. Extrakt der Nebennieren bewirkt, intravenös injiziert, nicht auf anderen Wegen, daß das Blutserum der Kaninchen schwaches, aber deutliches antitetanisches Vermögen zeigt. Gehirnsubstanz, die sonst völlig ohne antitoxisches Vermögen gegenüber Tetanustoxin ist, zeigt solches nach Einführung von Adrenalin in das Zellgewebe oder direkt in das Gehirn. Man kann diese Wrkgg. des Adrenalins so deuten, daß Substanzen oxydiert werden, die in n. Zustande sich der Fixierung durch die Lipoid-Eiweißkomplexe, die die n. Antikörper vorstellen, widersetzen. In diesem Sinne könnte Adrenalin aktivierend auf die n. Antikörper wirken. (Ann. Inst. Pasteur **33**. 645—56. Okt. 1919.) Spiegel.

Schluß der Redaktion: den 29. Dezember 1919.