

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hans Heller, *Bemerkungen zur Biographie Chr. Fr. Schönbeins*. Die im Jahre 1828 von A. D. M. erschienene Übersetzung des Buches: *The Confessions of an English Opium-eater* ist von A. DE MUSSET und nicht identisch mit der von SCHÖNBEIN besorgten Übersetzung, die verloren gegangen ist. (Mitteil. Gesch. d. Med. u. Naturw. 18. 194—95. Blankenese; Sep. v. Vf.) STEINHORST.

M. Guia, *Die Entwicklung des Atomismus. I*. Es handelt sich um eine historische Darst. der Entw. des Atomismus, zunächst im Altertum und im Mittelalter. Nachdem Vf. Andeutungen für den Atomismus aus der älteren indischen Literatur angegeben hat, wendet er sich zu den Griechen. Es ist dabei stets zwischen der Lehre von den Elementen und dem Atomismus zu unterscheiden, da diese beiden heute eng miteinander verbundenen Begriffe in der historischen Entw. durchaus nicht notwendig miteinander verbunden erscheinen. Als Vertreter der Lehre von den Elementen treten in Griechenland ANAXAGORAS u. EMPEDOKLES auf, während das atomistische System von LEUKIPP u. DEMOKRIT entwickelt worden ist. Ihnen schließen sich EPIKUR u. LUKREZ an. Die Stellung von PLATON u. ARISTOTELES zu beiden Problemen wird auseinandergesetzt. Im Mittelalter findet der Atomismus seine Hauptstätte im arabischen Kulturgebiet, wo er für uns im Zusammenhang mit der Pflege der Chemie bei den Arabern von Interesse ist. (Gazz. chim. ital. 49. II. 1—42. 15/9. 1919. Sassari, Univ.) BYK.

A. Landé, *Dynamik der räumlichen Atomstruktur*. (2. u. 3. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 2; C. 1919. I. 785.) Nachdem Vf. früher die Bewegungsgleichungen von vier, bzw. acht Elektronen aufgestellt hatte, deren Bahnengesamtheit die Symmetrie der 24 gleichwertigen Punkte auf dem regulären Tetraeder, bzw. 48 gleichwertigen Punkte auf dem Würfel zeigt, berechnet er nun solche Bahnen für spezielle Fälle explicite, nämlich für acht Elektronen im Würfelverband u. vier Elektronen im Tetraederverband. Während die Bahnen für acht Elektronen viel weniger stabil als die eines ebenen Ringes sind, liegt es bei vier Elektronen umgekehrt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 644—62. 653—62. 30/10. [26/8.; 12/9.] 1919.) BYK.

J.-A. Wilson, *Die Absorption*. Man kennt eine positive und eine negative Absorption. Diese hat man als eine positive Absorption des Lösungsmittels angesehen. Das ist jedoch nicht nötig bei Solen ionisierbarer Kolloide, bei denen die zugefügten Elektrolyte chemisch nicht mit den Kolloiden reagieren können. Wenn eine Substanz kolloidal in einer Lsg. eines binären Elektrolyten verteilt ist, und eine elektrische Ladung nur durch Vereinigung gleichgeladener Ionen erhält, so haben wir den Fall einer positiven Absorption. Der Überschuß der Konz. der Ionen des Niederschlages an Oberfläche über ihre Konz. in dem Gemisch kann als gleich mit  $e$  betrachtet werden: Wenn man  $Z$  die Konz. der mit dem Kolloid vereinigten Ionen nennt, ist der Totalüberschuß  $Z + e$ . Es ist wahrscheinlich, daß der Teil des absorbierten Elektrolyts,  $a$ , durch den scheinbaren Überschuß an Konz. dieses Elektrolyten auf der Oberfläche des Kolloids dargestellt werden kann; in Rücksicht auf die Konz. in der Dispersion hat man in einem solchen Falle  $a = (Z + e) : 2$ .

Wenn wir nun ein ionisierendes Kolloid betrachten, das in einer Lsg. eines binären Elektrolyten gelöst ist, welcher chemisch nicht reagiert, könnte der absorbierte Teil des Elektrolyten durch die Gleichung  $a' = (e - Z) : 2$  wiedergegeben werden. Dieser Wert  $a'$  kann jedoch negativ werden, wenn  $Z$  größer als  $e$  ist, ferner gleich 0, wenn  $Z = e$  ist. Es ist augenscheinlich, daß  $a$  immer größer ist als  $Z/2$ , und  $a'$  immer kleiner. In sehr verd. Lsgg., in denen der Wert von  $Z$  sich dem von  $e$  nähert, wird  $a'$  so klein werden, daß es vernachlässigt werden kann. (Caoutchouc et Guitapercha 15. 9579. 15/8. 1918.) FONROBERT.

E. Goldstein, *Über elektrische Strahlungs- und Leuchterscheinungen an Entladungsanoden.* (2. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 20. 123; C. 1919. I. 262.) Vf. prüfte, ob die Zickzackkurve der früheren Mitteilung aus Strahlen besteht, u. brachte zu diesem Zweck in die Lichterscheinung einen festen Körper ein. Es entstand aber kein Schatten, sondern eine neue Lichterscheinung hinter einem als Schattenobjekt benutzten geraden Glasstäbchen von 1–2 mm Dicke. Die neue Lichterscheinung bestand in einem schmalen, dünnen, aber hellen Lichtfaden, der von dem freien Ende des Glasstäbchens ausging u. je nach der magnetischen Feldrichtung entweder direkt zu dem Anodenteil verlief oder von dem Glasstäbchen sich um das freie Ende der Anode herumschwang u. dann bis zur anderen Seite des Stieles sich erstreckte. Es werden noch einige Erscheinungen an den früher beschriebenen Lamellen angegeben. Die Lichtfäden stellen ebenso wie die beobachteten Ellipsen Entladungen zwischen Isolatoren dar. Der Glasstiel der Anode ist nicht ringsum gleichartig geladen, sondern seine eine Seite in der Äquatorialebene ist negativ gegen die gegenüberliegende. Die Kathode der Ellipsen liegt an seiner Anomalseite, die Normalseite des Stiels ist ihre Anode. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 559–71. 30/9. [15/8.] 1919. Berlin-Schöneberg, Physikal. Lab. der Univ.-Sternwarte.) BYK.

A. Landé, *Adiabatmethode zur Quantelung gestörter Elektronensysteme.* (Vgl. P. EHRENFEST, Ann. der Physik [4] 51. 327.) Wo es sich um kleine Energiestörungen im Atom handelt, ist eine Methode der Quantelung angebracht, welche auf dem sogen. Adiabatenansatz von EHRENFEST beruht, der besagt: Die nachträgliche Quantelung des gestörten Elektronensystems kann ersetzt werden durch die ursprüngliche Quantelung der intermediären Bahnen, wenn letztere nach Ausführung der Quantelung in ungestörtem Zustande durch lauter mechanische Gleichgewichtszustände hindurch in gestörte Bahnen umgewandelt werden. Intermediäre Bahnen sind im Anschluß an einen Sprachgebrauch der Astronomie bekannte einfache Bahnen, aus denen die wirklichen als gestörte abgeleitet werden. Als Beispiele für die Methode der Adiabaten betrachtet Vf. eine Anzahl von Elektroneneringen, deren Konfiguration durch eine Anzahl Koordinaten, Ringradien ( $a_k$ ), in der Art abhängt, daß die potentielle Energie der Elektronen des  $k$ ten Ringes gegeneinander und gegen den Kern nur von einem  $a_k$  abhängt. Eventuelle räumliche Neigungen der Bahnen, ebenso wie Verzerrungen der Bahnen seien zwangsläufig durch  $a_k$  mitbestimmt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 578–84. 30/9. [11/7.] 1919.) BYK.

A. Landé, *Eine Quantenregel für die räumliche Orientierung von Elektroneneringen.* Über die räumliche Orientierung einer elliptischen Elektronenbahn in einem ebenen homogenen Kraftfeld hat SOMMERFELD (Ann. der Physik [4] 51. 31) eine Quantenregel abgeleitet. Vf. behandelt dazu den allgemeinen Fall, daß zwei Elektronen auf zwei verschiedenen Bahnen um einen schweren Kern kreisen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 585–88. 30/9. [11/7.] 1919.) BYK.

Fritz Weigert, *Über einen neuen Effekt der Strahlung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 479; C. 1919. III. 846.) Das ganze Spektrum läßt sich nur auf Ag-armen Schichten dichroitisch vom Rot bis Grünblau abbilden. Vom langwelligen

Infrarot bis zum Blaugrün war die lichtempfindliche Schicht anisotrop geworden. Durch die Vorbelichtung findet eine Sensibilisation der Platte für langwellige Strahlen statt. Neben dem dichroitischen Effekt ist eine nichtdichroitische Dunkel-färbung über das ganze Spektrum hin vorhanden. Bei der Belichtung von Photochloridschichten ist, wenn die polarisierte Strahlung eine doppelbrechende Krystallplatte zu passieren hat, die Polarisationsrichtung der größten Helligkeit von der Dicke der doppelbrechenden Platte abhängig. Am deutlichsten beobachtet man dies bei Einschaltung eines nicht zu flachen Quarzkeils zwischen Erregungsnikol und lichtempfindlicher Platte. Man muß sich vorstellen, daß in der isotropen Schicht eine große Anzahl von Analysatoren in den verschiedensten Richtungen enthalten sind. Als solche werden die in einer bestimmten Ebene kreisenden Elektronen angesehen, u. es ergibt sich experimentell, daß auch in einem solchen elementaren Analysator zwei kohärente Wellenzüge interferieren können. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung von Pinacyanolkollodiumschichten von der Bestrahlungsdauer wurde mit einem Babinetkompensator quantitativ verfolgt. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß bei der Belichtung mit polarisierter Strahlung komplizierte morphologische Veränderungen innerhalb der absorbierenden Teilchen stattfinden, die noch der weiteren experimentellen Unters. bedürfen. Die Verss. erlaubten zunächst nur, die Wrkg. der polarisierten Strahlung mit Hilfe von Analysatoren festzustellen. Der Verlauf der ganzen Erscheinung läßt aber erwarten, daß eine direkt sichtbare Verschiedenheit der Wrkg. dann eintritt, wenn man bei der Belichtung der lichtempfindlichen Schichten einmal die Richtung der Polarisationsebene unverändert läßt, das andere Mal sie nach der halben Belichtungszeit um  $90^\circ$  dreht. Da in diesem Fall in der zweiten Hälfte der Belichtung noch unveränderte, anders gerichtete Teilchen getroffen werden, ist bei derselben auffallenden gesamten Lichtenergie eine stärkere Wrkg. als im ersten Fall zu erwarten. Bei der Bestrahlung von Photochloridgelatineplatten trat der erwartete Effekt in der Tat ein. Hiernach ist man in der Lage, auch alle photochemischen Rkk. in fl. und gasförmigen Systemen der Prüfung zu unterziehen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 615—22. 30/10. [11/9] 1919.)

BYK.

Fritz Weigert, *Über einen neuen Effekt der Strahlung.* (III. Mitteilung.) (Vgl. vorst. Ref.) Vf. diskutiert eine Reihe von Möglichkeiten für die Deutung des Effekts. Chemisch läßt er sich nicht deuten, wie eine eingehende Diskussion zeigt. Auch die bekannten Elektronenvorgänge reichen zur Deutung nicht aus. Es muß also eine mechanische Ursache angenommen werden. Dabei kann es sich entweder um eine Drehung der Teilchen in eine bestimmte Richtung handeln oder um Verschiebungen, welche eine gerichtete Deformation vorher isotroper Komplexe zur Folge haben. Es bleibt schließlich zur Deutung aller Beobachtungen nur eine Verschiebung benachbarter Teilchen in einer Richtung übrig, welche senkrecht zur Ebene des elektrischen Vektors der polarisierten Strahlung steht. Die Teilung des absorbierten Energiequantums in einen photochemisch oder photoelektrisch wirksamen Anteil und einen am besten als photokinetisch bezeichneten Anteil enthält bei sinngemäßer Diskussion die quantitative Deutung aller realen photochemischen Prozesse bei ihrer Abweichung vom EINSTEINSchen photochemischen Äquivalentgesetz. Dauernde photokinetische Veränderungen sind an einen gleichzeitigen photochemischen Prozeß gebunden, dessen quantitativer Umsatz immer kleiner ist, als dem EINSTEINSchen Gesetz entspricht. Experimentelle Grundlagen für eine quantitative Auswertung des photokinetisch umgewandelten Anteils lassen sich wahrscheinlich nur durch Unters. in gasförmigen Systemen gewinnen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 623—31. 30/10. [11/9.] 1919.)

BYK.

K. Wilhelm Hausser und Rudolf Thaller, *Zur Frage des Polarisationszustandes der Röntgenstrahlung im Brennfleck.* LILIENTHAL hat (Ber. K. Sächs.

Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 1917. 15/1.) eine Lochcameraaufnahme des Brennflecks einer besonderen Ausführungsform der von ihm angegebenen Röntgenröhre beschrieben und ihr unter Vorbehalt die Deutung gegeben, daß im Brennfleck eine polarisierte Röntgenstrahlung besonderer Art aufträte. Indes dürfen, worauf Vf. hinweisen, aus der beschriebenen Erscheinung keinerlei Rückschlüsse auf den Polarisationszustand der Strahlung gezogen werden. Das Bild erscheint vielmehr als eine rein geometrische Konsequenz der Versuchsanordnung. (Ber. Dtsch. Physik Ges. 21. 603—5. 30/9. [22/8.] 1919. Physikal. Lab. der M-Abteilung des Werkes von SIEMENS & HALSCKE.) BYK.

W. Lenz, *Zur Theorie der Bandenspektren*. Vf. teilt einige Betrachtungen hierzu in abgekürzter Form mit, die er später ausführlich veröffentlichen will. Eine Theorie der Bandenspektren besteht insofern, als sowohl die ultraroten aus äquidistanten Linien bestehenden Rotationsspektren, als auch die DESLANDRESSCHE Bandenformel durch den Einfluß der Molekülrotation erklärt werden können. Einige dabei auftretende Schwierigkeiten versucht Vf. durch Berücksichtigung des Auswahlprinzips zu beseitigen. Von einer vollständigen Theorie der Bandenspektren darf man ebenso weitgehende Aufschlüsse über die Theorie der Moleküle erwarten, wie aus den Linienspektren für den Bau der Atome. Es kommt dabei wegen der genauen Kenntnis der sogenannten Cyanbanden in erster Linie der Stickstoff in Betracht. Die Theorie verlangt hier in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß das Moment um die Figurenachse verschwinden soll. Auch für die Dimensionen des  $N_2$ -Moleküls ergeben sich durchaus mit den gastheoretischen Daten verträgliche Werte, der Kernabstand berechnet sich zu  $1,25 \cdot 10^{-8}$  cm. Die Vielinienspektren von He u.  $H_2$  lassen sich im wesentlichen auf Grund der Theorie verstehen, unter der Annahme, daß die Moleküle die Träger der Emission sind. Der anomale Polarisierungseffekt bei den Bandenlinien im longitudinalen ZEMAN-Effekt wird theoretisch gedeutet. Als Auffassung für den Bau der Moleküle ergibt sich allgemein, daß im Normalzustand kein Moment um die Figurenachse existiert. Die Molekülbildung ist im Verhältnis zu dem Tempo des Ablaufs der Elektronenbewegung im Atom ein langsamer Prozeß. Dann wird es näherungsweise berechtigt sein, die Molekülbildung als einen adiabatischen Prozeß aufzufassen. Die Struktur der Atome wird beim Zusammentritt zu Molekülen zwar modifiziert, aber nicht zerstört. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 632—43. 30/10. [September] 1919. München. Inst. f. Theoretische Physik.) BYK.

Rudolf Mewes, *Prüfung des Gesetzes von Mewes über die Änderung des Raumes der Gase bei Temperaturänderung*. In Erweiterung einer früheren Abhandlung mit gleicher Überschrift (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 11. 13—15. 29—30; C. 1919. III. 149) zeigt Vf., daß die aus den bisherigen Verss. zu folgernden Fehlerquellen zum Teil durch das Vorhandensein von Verunreinigungen infolge Verflüssigung zu erklären sind. (Ztschr. f. Sauerst. u. Stickst.-Ind. 11. 73—75. Okt. 1919. Berlin.) SPLITZGERBER.

Nil Ratan Dhar, *Katalyse VI. Temperaturkoeffizienten heterogener Reaktionen*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [9] 11. 130; C. 1919. III. 629.) Da nach der Diffusionstheorie aus dem Verlauf von Rkk., die sich nur an der Grenzfläche zweier Phasen abspielen, nicht auf ihre Ordnung geschlossen werden kann, lassen sich hier Beziehungen zwischen der Ordnung und dem Temperaturkoeffizienten der Rk. nicht aufstellen. Eine Zusammenstellung der in der Literatur vorhandenen Daten über unkatalysierte heterogene Rkk. zeigt, daß für viele Fälle im Einklang mit der Annahme der Diffusionstheorie der Temperaturkoeffizient für eine Temperaturerhöhung von  $10^\circ$  ca. 1,3 ist; in abweichenden Fällen ist der Reaktionsverlauf wahrscheinlich nicht allein durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Bei Rkk. in Ggw. fester Katalysatoren ist mit Ausnahme von Blutkohle der Koeffizient 1,3, während

er in Ggw. von kolloidalen Metallen und von Enzymen wie bei homogenen Rkk. ca. 2 ist. Die zu hohen Koeffizienten im letzten Fall könnten durch die Annahme erklärt werden, daß die BROWNSche Bewegung als äußerst wirksamer Rührer die Diffusionsschicht im Augenblick der Entstehung vernichtet und lediglich der Koeffizient einer in der adsorbierten Schicht verlaufenden homogenen Rk. gemessen wird. Im Widerspruch damit steht jedoch eine Arbeit von BREDIG und TELETOV (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 583; C. 1906. II. 1039), die auch bei der Zers. von  $H_2O_2$  durch kolloidales Pt die Dicke der Diffusionsschicht zu 0,05 mm ermittelten; auch lassen sich die hohen Koeffizienten für Blutkohle so nicht erklären. Während daher in einzelnen Fällen die Diffusionsgeschwindigkeit offenbar die Hauptrolle spielt, scheinen in anderen Fällen langsame chemische Rkk.-den Verlauf zu beeinflussen. Zweifellos würde eine Unters. derselben Rk. ohne Katalysator, mit homogenem und mit heterogenem Katalysator von Nutzen sein, z. B. Zers. von  $H_2O_2$  in Ggw. von Jodiden, kolloidalen Metallen,  $MnO_2$ , Kohle, festen Metallen usw. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1140—45. 22/2. 1919. Paris. Lab. de Chimie Minérale, Sorbonne. London. Imperial College of Science.) RICHTER.

## B. Anorganische Chemie.

**Noyer**, *Schwefelblüte und sublimierter Schwefel*. Diese beiden Bezeichnungen werden für ein Prod. benutzt, das durch Kondensation von Schwefeldämpfen erhalten wird. Die Definition der beiden Bezeichnungen ist bei den verschiedenen Autoren erheblich verschieden. Es fragt sich daher, ob eine Unterscheidung zwischen den beiden Bezeichnungen möglich ist. Auf Grund von Beobachtungen des S bei den üblichen Fabrikationsmethoden kommt Vf. zu dem Schluß, daß das Prod. der S-Dest. je nach den Umständen mehr oder weniger krystallinischen S enthält, und daß man je nach dem Gehalt daran einen Unterschied zwischen Schwefelblüte und sublimiertem Schwefel feststellen kann. Da der krystallinische S in  $CS_2$  l. ist, im Gegensatz zu dem amorphen S, der den Wert der Schwefelblüte bedingt, so stellt Vf. folgende Definition auf:

Die Bezeichnung „*Schwefelblüte*“ sollte nur auf Handelsprodukte angewendet werden, die mindestens 33% in  $CS_2$  unl. S im Augenblick der Fabrikation enthalten. Die Bezeichnung „*sublimierter Schwefel*“ gebührt allen anderen Sublimationsprodd., mit Ausnahme derer, die nachträglich infolge der Wärme der Vorlagen wieder zusammengeschmolzen sind. Der Gehalt an Schwefelblüte könnte vielleicht so festgelegt werden, daß man das Verhältnis von 33% unl. S für reine Schwefelblüte bestehen läßt und je nach dem Grad der Löslichkeit den Prozentsatz berechnet. (Caoutchouc et Guttapercha 15. 9661—63. 15/12. 1918.) FONROBERT.

**Max Planck**, *Die Dissoziationswärme des Wasserstoffs nach dem Bohr-Debye'schen Modell*. Die Frage, ob die von der Quantentheorie geforderten sogenannten statischen Bahnen die einzig möglichen in der Natur sind, oder ob sie sich nur durch besondere Eigenschaften vor den übrigen auszeichnen, gehört zu den wichtigsten Problemen der Quantentheorie. Beide Möglichkeiten ergeben für das BOHR-DEBYE'sche Wasserstoffmodell eine verschiedene Dissoziationswärme, so daß der Grad von deren Übereinstimmung mit der Erfahrung zur Entscheidung zwischen den beiden Formen der Quantentheorie mit beitragen kann. Die Dissoziationswärme stellt zwar allgemein den Überschuß der Energie zweier Atome über die Energie des Moleküls dar. Doch ist das Resultat davon abhängig, welche Elektronenbewegungen man im Atom und im Molekül bei sehr tiefen Temp. voraussetzt. Nimmt man an, daß sowohl in sämtlichen Atomen, wie in sämtlichen Molekülen des Wasserstoffs die Elektronen einquantige Kreisbewegungen ausführen (erste PLANCK'sche Quantentheorie), so ergibt sich die daraus berechnete Dissoziationswärme zu 62000 cal., während der wirkliche Wert jedenfalls höher liegt

wahrscheinlich in der Gegend von 100000 cal. Setzt man aber im Sinn der zweiten Theorie voraus, daß sowohl im Atom, wie im Molekül sämtliche Kreisbahnen, welche eine kleinere Energie besitzen, als die einquantige Kreisbahn, in entsprechender Häufigkeit vorkommen, so ergibt sich für die Dissoziationswärme nach der klassischen Mechanik  $\infty$ , nach der relativistischen Mechanik 570000 cal., ein Wert, der also sicherlich viel zu groß ist. Mit diesem Mißerfolg ist aber weder für die erste, noch für die zweite Quantentheorie die Unverträglichkeit mit dem benutzten Wasserstoffmodell dargetan. Denn es kommen außer den Kreisbahnen noch die geradlinigen Pendelbahnen in Betracht. Hier zeigt die zweite Quantentheorie insofern einen Vorzug vor der ersten, als nach ihr die Häufigkeit des Vorkommens gewisser Bahnen durch ein bestimmtes Gesetz geregelt wird, während bei der ersten gar kein Anhalt dafür gegeben ist, wieviele Atome oder Moleküle Kreisbahnen, u. wieviele Pendelbahnen ausführen. Während hier nach der zweiten Quantentheorie die Energie des Atoms sich verhältnismäßig leicht berechnen läßt, ist die Durchführung der Rechnung für das Molekül mit Schwierigkeiten verknüpft, die durch ein Annäherungsverf. umgangen werden. Als Resultat ergibt sich für die Dissoziationswärme 140000 cal., also noch immer viel zu hoch. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 914—31. 27/11. [30/10.] 1919.) BYK.

**R. J. Strutt**, *Eine Studie des Linienspektrums von Natrium bei Erregung durch Fluorescenz*. Die Bedingungen für Resonanz-erregung sind beschränkter, als diejenigen für Absorption. Die Natriumlinien sind bedeutend schmaler, wenn die Emission im Vakuum stattfindet, und unter dieser Bedingung der Schmalheit tritt bei Einfall des Natriumlichtes in Natriumdampf die Resonanz auf. Für Resonanzversuche ist die Bunsenflamme eine sehr ungeeignete Quelle wegen der Breite der Linien in ihr. Als viel günstiger erwies sich ein Natriumvakuumbogen in Quarz, der im Prinzip dem Quarz-Hg-Bogen sehr ähnlich war. Die Na-Vakuumbogenlampe hat eine Kathode von geschmolzenem Na mit einer Zuleitung von Cu oder Fe. Die Anode ist ein W-Stab von 5 mm Durchmesser. W wird durch Na nicht angegriffen, während sich mit Fe als Anode eine Legierung bildet, die erheblich unter dem F. des reinen Fe schmilzt. Die Anode ist in der Form so gearbeitet, daß man dabei nach Möglichkeit Metall erspart. Die Lampe soll mit geringer Stromstärke brennen. Das Potentialgefälle innerhalb der Lampe ist recht unregelmäßig und schwankt zwischen 20 u. 50 Volt. Nach 24-stdg. Benutzung empfiehlt es sich, die Lampe mit W. u. A. und dann mit schwacher HF auszuwaschen, um den braunen Überzug auf der Quarzwand zu beseitigen. Die D-Linie überwiegt bei der Emission alle übrigen derartig, daß man kein Farbenfilter anzuwenden braucht. Die Erregung der Resonanz durch die Lampe ist zunächst sehr unregelmäßig, ohne daß sich die Bedingungen scheinbar geändert hätten. Eine Uters. der primären Emission mit dem Stufengitter zeigte eine Linienumkehrung, die sich ebenfalls unregelmäßig änderte. Die Resonanz zerfällt in einen von der Oberfläche des sekundären Na-Gefäßes ausgehenden und einen Volumeffekt. Beide Emissionen unterscheiden sich durch ihre verschiedene Brechbarkeit. Die Breite der Resonanzlinien ist keine sehr genau definierte Größe. Sie wächst mit der Dicke der Schicht, die der einfallende Lichtstrahl passiert. Durch Interferenzuntersuchungen folgt, daß die Linienbreite die geringste ist, die man überhaupt erwarten kann, wenn die Strahlung von einatomigen Na-Molekülen ausgeht. Die thermische Bewegung verbreitert die an sich unendlich schmale Linie, und die gesamte Breite läßt sich durch diesen Effekt erklären. Außer der D-Linie erscheint bei der vom Vf. konstruierten Lampe aus derselben Serie noch die ultraviolette Linie 3303. Bei höherer Temp. läßt sich auch bzgl. dieser Linie Resonanz erzielen. Stellt man die Emissionsröhre in ein starkes Magnetfeld, so wird durch den ZEEMAN-Effekt die Wellenlänge der erregenden Schwingung verändert, und die Resonanz wird

außerordentlich verschlechtert. Auch die D-Linie kann mit Hilfe der ultravioletten Linie 3303 gemäß dem STOKESSCHEN Gesetz erregen. Vers., mit Hilfe der Ausschaltung einer der Linien des Dubletts 3303 die Erregung auf eine der beiden D-Linien zu beschränken, blieben ohne Erfolg. Polarisation ließ sich in der ultravioletten Resonanzstrahlung nicht nachweisen, trotzdem sie in Übereinstimmung mit früheren Beobachtern deutlich bei der Resonanz der D-Linie zu bemerken war. Zwischen dem Linien- und Bandenspektrum bestehen so enge Beziehungen, daß ein vollständiges Verständnis des Linienpektrums ohne das Bandenspektrum wohl kaum möglich sein wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 272—86. 1/11. [19/6.] 1919. Imperial College South Kensington.) BYK.

G. Preuner und L. Pungs, *Elektrolytisch verkupfertes und verzinktes Eisen im Hochfrequenzfelde*. Es kommt vor, daß Metallteile in Hochfrequenzfelder kommen und Ursache zur Vergrößerung der Dämpfung durch Wirbelströme geben. Es liegt deshalb nahe, Fe-Teile, welche in dieser Beziehung besonders ungünstig sind, durch Platten von Cu abzuschirmen und die Verluste dadurch zu verkleinern. Ein weiterer konstruktiv wesentlich einfacherer Schritt ist, daß man das Fe mit elektrolytischen Ndd. aus Cu oder Zn versieht. Es ergibt sich, daß ein Cu-Nd. von 0,03—0,04 mm genügt, um das Fe zum größten Teil abzuschirmen u. die Verluste im wesentlichen auf die im Cu auftretenden zu beschränken. Für Zn-Ndd muß die Dicke etwa 0,1 mm betragen. Gleichzeitig haben sich die Vf. auch bemüht, eine für Dämpfungsmessungen von Spulen in der Hochfrequenztechnik selten angewandte Methode, die calorimetrische, zu untersuchen u. für genauere Messungen auszubilden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 594—602. 30/9. [8/8.] 1919. Kiel. Lab. der Versuchsabt. für Nachrichtenmittel der Reichsmarine.) BYK.

A. Hagenbach und H. Schumacher, *Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung*. (Vgl. HAGENBACH u. FREY, Physikal. Ztschr. 18. 544; C. 1918. I. 327.) HAGENBACH u. FREY haben beobachtet, daß Cd u. Zn bei der elektrodenlosen Ringentladung linienreichere Spektren liefern, als im kondensierten Funken. Vf. haben diese beiden Spektren jetzt genauer untersucht u. ausgemessen. Die Ergebnisse werden im Vergleich mit den Bogen- und Funkenspektren der Elemente mitgeteilt, mit denen sie nicht übereinstimmen. Das Spektrum der elektrodenlosen Ringentladung enthält vielmehr Funken- und Bogenlinien zugleich. Ebenso sind die Intensitäten im Ringspektrum zum Teil durchaus verschieden von denen im Bogen- u. im Funkenspektrum. Dabei findet sich auch eine Anzahl durchaus neuer Linien mit zum Teil recht bedeutenden Intensitäten vor. Die Spektren wurden in drei Teilen aufgenommen, das sichtbare Gebiet von 6500—4000 mit einem stark dispergierenden Prisma mit konstanter Ablenkung, das Ultraviolett mittels drei Quarzprismen, bei einer Stellung zwischen 4100 und 2660, in der zweiten zwischen 2700 u. 2100. Als Entladungsrohr diente ein Quarzkolben von 7 oder ein kleinerer von 5 cm Durchmesser. Das Entladungsrohr stand in Verb. mit einem Gefäß mit  $P_2O_5$ , das zur Unterdrückung der Hg-Linien notwendig war, und war an eine rotierende Hg-Gädepumpe angeschlossen. Das Ringspektrum ist linienreicher als das des oszillatorischen Funkens. Die elektrodenlose Ringentladung stellt sich jedenfalls als eine sehr kräftige Erregungsart dar. Als Vergleichsspektrum diente ein Fe-Spektrum, das durch Blendvorrichtung vor dem Spalt des Spektrographen mit der unteren Hälfte des Ringspektrums zur Koinzidenz gebracht wurde. Zn u. Cd mußten im Quarzrohr ziemlich stark erhitzt werden. Als Verunreinigungen traten bei Cd auf Zn, Hg, Pb, Ag, Luft ( $N_2$ ), Fe. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 129—42. November [19/7.] 1919. Basel.) BYK.

A. Hagenbach und H. Schumacher, *Das Zinkbandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Zn tritt neben dem Linien-

spektrum auch ein Bandenspektrum auf. Die Autoren geben die von ihnen gemessenen Banden, verglichen mit den vorliegenden Daten anderer Autoren. Neben jeder Linie ist die geschätzte Intensität angegeben. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 142—48. November [19/7.] 1919. Basel.) BYK.

**H. Schumacher**, *Messungen im Bogenspektrum des Eisens nach dem internationalen System unterhalb  $\lambda$  2373*. (Vgl. HAGENBACH u. SCHUMACHER, vorst. Ref.) Als Vergleichsspektrum für die elektrodenlose Ringentladung hat Vf. bis herab zu  $\lambda$  2200 Fe gewählt. Da in diesem Wellenlängenbereich die Fe-Linien nicht hinreichend genau bekannt sind, hat Vf. sie an diejenigen des Cu, Ag u. Ni angeschlossen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 149—57. November 1919.) BYK.

**Léon Guillet, Jean Durand und Jean Galibourg**, *Beitrag zur Untersuchung des Härtens einiger Aluminiumlegierungen*. Es werden die Veränderungen untersucht, welche das Duralumin durch Abschrecken erfährt. Wird die Legierung von Temp., die unter  $400^{\circ}$  liegen, durch Eintauchen in kaltes W. abgeschreckt, so bleibt die Härte vor u. nach dem Abschrecken unverändert. Beim Abschrecken von Temp. zwischen  $450$  und  $500^{\circ}$  ist die Härte zuerst zwar auch unverändert beginnt dann aber nach 24 Stdn. zu steigen, bis sie nach 48 Stdn. einen erheblich höheren Endwert erreicht hat. Schreckt man das Duralumin jedoch durch Eintauchen in fl. Luft auf sehr tiefe Temp. ab, so bleibt die Härte wieder unverändert, um beim Erwärmen auf Zimmertemp. dann allmählich den höheren Endwert anzunehmen. Beim Abschrecken wird also zuerst der Gleichgewichtszustand der hohen Ausgangstemp. festgehalten. Bei gewöhnlicher Temp. nimmt das Duralumin dann den Gleichgewichtszustand für diese Temp. allmählich an, während diese Umwandlung bei sehr tiefen Temp. nicht erfolgt. Zwischen dem Mechanismus des Abschreckens dieser Legierung und des Stahls ist ein großer Parallelismus vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 508—11. 15/9. [25/8.] 1919.) J. MEYER.

**Grard**, *Thermische Behandlung von Aluminiumlegierungen*. Es wird die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Duralumins von der Behandlung der Legierung untersucht und in Kurvenform und in Tabellen wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 571—74. 29/9. [22/9.] 1919.) J. MEYER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Th. Liebisch und H. Rubens**, *Über die Eigenschaften einiger Krystalle im langwelligen ultraroten Spektrum. 2. Mitteilung*. (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 198; C. 1919. I. 917.) Die Messungen wurden auf weitere 23 Körper ausgedehnt, von denen einige amorph sind, wogegen die übrigen sämtlichen Krystallsystemen mit Ausnahme des triklinen angehören. Die benutzten Untersuchungsmethoden und Instrumente sind im wesentlichen unverändert geblieben. Auf Spektrometermessungen im Gebiet zwischen  $20$  u.  $32 \mu$  wurde verzichtet, statt dessen wurde eine achte Reststrahlenart von der mittleren Wellenlänge  $27,3 \mu$  hinzugenommen. Diese wurde erzeugt, indem die Strahlung eines Auerstrumpfes zweimal an parallel zur Achse geschnittenen Kalkspatplatten und zweimal an Flußspatplatten reflektiert u. dann durch eine  $3$  mm dicke KBr-Platte filtrierte wurde. In der Auswahl der Krystalle waren die Autoren durch die Schwierigkeit beschränkt, genügend große Spiegel zu erhalten. Die erste Gruppe der untersuchten Substanzen bildeten einige reguläre Krystalle: Zinkblende (eisenhaltig). Das Reflexionsvermögen der Zinkblende für ihre eigenen Reststrahlen ( $30,9 \mu$ ) ergab sich zu  $75\%$ . Es existiert nur ein einziges Gebiet metallischer Reflexion im langwelligen Spektrum. Die genaue Ermittlung der optischen Eigenschaften der Zinkblende ist wichtig, weil das Raumgitter u. die elastischen Konstanten dieses Materials zuverlässig bekannt sind u. es deshalb einen guten Prüf-



stein für die moderne Theorie fester Körper bildet. — *Bleinitrat*. Ein Reflexionsmaximum bei  $79 \mu$ . — *Analcim*,  $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Reflexionskurve zeigt keine scharfen Maxima. Die vier untersuchten Alaune: Caesium-Aluminiumalaun, Rubidium-Aluminiumalaun, Rubidium-Chromalaun, Ammonium-Aluminiumalaun ergaben sehr ähnliche Reflexionskurven von sehr wenig ausgeprägtem Typus. In keinem Falle überschreitet das beobachtete Reflexionsvermögen  $20\%$ . Die Kurven besitzen in der Nähe von  $30 \mu$  ein Minimum, welchem ein schwaches Maximum zwischen  $50$  u.  $60 \mu$  folgt. Die zweite Gruppe der untersuchten Krystalle wird ausschließlich von *Siliciumdioxid* eingenommen, und zwar wurden untersucht der amorphe *Opal*,  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , u. der kristallisierte *Chalcedon*,  $\text{SiO}_2$ . Die dritte Gruppe stellen die einachsigen Krystalle dar. — *Turmalin*. Außer dem früher untersuchten Turmalin wurden noch einige andere Turmaline anderer Herkunft und Zus. auf ihr Verhalten im langwelligen Spektrum geprüft. Dabei ergaben sich erhebliche Unterschiede. Bei  $22 \mu$  z. B. wird von zwei Turmalinen der außerordentliche, von zwei anderen der ordentliche Strahl stärker reflektiert. — *Beryll*, *Zirkon*. Der ordentliche Strahl läßt zwei Maxima bei  $33$  u.  $97 \mu$  erkennen. — *Zinnerz*,  $\text{SnO}_2$ . In dem Spektralgebiet zwischen  $20$  u.  $50 \mu$  zeigt sich starke Doppelbrechung. Bemerkenswert ist der hohe Wert des Reflexionsvermögens, welcher in beiden Schwingungsrichtungen für die langwellige Hg-Dampfstrahlung beobachtet wird. — *Vesuvian*,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{AlOH})(\text{SiO}_4)_6$ . In den Reflexionskurven dieses Minerals sind seiner komplizierten Zus. entsprechend ähnlich wie beim Turmalin nur geringe Hebungen und Senkungen erkennbar. — *Natronsalpeter*, *Eisenspat*, *Zinkspat*, *Natrium-Trikaliumsulfat*,  $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_3$ , und *Kalium-Lithiumsulfat*,  $\text{KLiSO}_4$ . Die vierte Gruppe bilden die rhombischen Krystalle. — *Topas*, *Witherit*. Die Kurven beziehen sich auf polarisierte Strahlung parallel und senkrecht zur Faserrichtung. Beide zeigen je ein stark ausgeprägtes Maximum bei  $46\frac{1}{2}$ , bzw.  $56 \mu$ . Ebenso wie bei Zinkspat ist auch bei Witherit die Möglichkeit vorhanden, daß die Faserstruktur als solche nach Art eines HERTZschen Gitters eine polarisierende Wrkg. ausübt und den parallel zur Faserrichtung schwingenden Strahl gegen den senkrecht schwingenden bei der Reflexion bevorzugt. Die monoklinen Krystalle bilden die fünfte Gruppe. — *Malachit*, *Adular*,  $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ; *Spodumen*,  $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{SiO}_3)_2$ . Da auf die Prüfung des Zusammenhangs zwischen den auf optischem und elektrischem Wege bestimmten DEE. besonderer Wert gelegt wurde, haben Vf. auch diesmal die Durchlässigkeit der untersuchten Krystalle für das äußerste Ende des langwelligen ultraroten Spektrums gemessen. Es zeigt sich wiederum, daß für die langwellige Hg-Dampfstrahlung die Durchlässigkeit aller untersuchten Krystalle in sämtlichen der Prüfung zugänglichen Schwingungsrichtungen so erheblich ist, daß die Vernachlässigung des Extinktionskoeffizienten bei der Berechnung der optischen DEE. wahrscheinlich nur geringe Fehler verursacht. Die Prüfung der MAXWELLSchen Beziehung zwischen Reflexionsvermögen und DE. kann auf doppelte Weise erfolgen; einmal, indem man das Reflexionsvermögen für die langwellige Hg-Dampfstrahlung mit dem nach FRESNELS Formel berechneten Reflexionsvermögen für unendlich lange Wellen in Beziehung setzt; das andere Mal, indem man die optisch bestimmte DE. für sehr lange Wellen der auf elektrischem Wege für unendlich lange Wellen ermittelten gegenüberstellt. Leider sind von den 44 DEE. der untersuchten Körper nur die Hälfte bekannt, so daß die Prüfung der MAXWELLSchen Beziehung nur in beschränktem Umfange vorgenommen werden kann. Im ganzen ist die Übereinstimmung eine sehr befriedigende. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 876—900. 27/11. 1919.)

BYK.

M. Born und O. Stern, *Über die Oberflächenenergie der Krystalle und ihren Einfluß auf die Krystallgestalt*. Man hat nach der Molekulartheorie der Capillarität von LAPLACE aus der beobachteten Größe der Capillaritätskonstanten Schlüsse auf

die Größenordnung der Kohäsionskräfte gezogen. Der umgekehrte Weg ist bisher noch nicht beschritten worden, weil unsere Kenntnisse von der Natur der Atome und Moleküle und der zwischen ihnen wirkenden Kräfte zu mangelhaft waren. Da aber das Wesen der Kohäsionskräfte und ihr elektrischer Ursprung inzwischen weitgehend aufgeklärt worden ist (BORN und LANDÉ, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 20. 210; C. 1919. I. 784) kann man jetzt diesen Vers. allerdings nicht für Fl., wohl aber für Krystalle machen, bei denen indes auch den Capillaritätseigenschaften der Fl. analoge Erscheinungen auftreten. Die Oberflächenspannung der Krystalle verändert deren Dampfspannung und Löslichkeit; dieser Einfluß ermöglicht eine absol. Messung ihrer Größe. Zweitens ist sie bezeichnend für die Gestalt eines Krystalles, wenn dieser sich aus dem Dampfe oder dem Lösungsmittel ausscheidet. Die Berechnung der Capillaritätskonstanten für verschiedene Krystallflächen erlaubt Schlüsse auf die Gestalten, in denen die Krystallindividuen sich ausscheiden; es zeigen sich hier die Grundzüge einer quantitativen Theorie des Grundproblems der beschreibenden Krystallographie. Vf. beschränken sich auf die Klasse der regulären Alkalihalogenide, deren Struktur mit der bekannten des Steinsalzes übereinstimmt. Hier ergibt sich für die potentielle Energie irgend zweier im Abstände  $r$  befindlicher Ionen ein Ansatz der Form:  $\varphi = \pm e^2 r^{-1} + br^{-n}$ , wobei  $e$  die Ionenladung bedeutet. Auf Grund dieses Ansatzes läßt sich die Energie jeder Ionenkonfiguration auf sich selbst oder auf andere berechnen. Um daraus die Oberflächenenergie einer Krystallfläche zu finden, wird die Capillaritätskonstante für eine einzelne Krystallfläche definiert und für die Würfelfläche (100) berechnet. Ein unmittelbarer Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten ist nicht ausführbar, da sich die Berechnungen auf den absoluten Nullpunkt beziehen, die Messungen aber nur mit Hilfe des Dampfdruckes, d. h. bei höheren Temperaturen ausgeführt werden können. Als Beispiel der Berechnung für eine andere wie die Würfelfläche wird die durch eine Würfelfläche um eine Diagonale der Würfelfläche gehende Ebene (011) gewählt, die gleich viele positive und negative Ionen enthält. Bei einem Krystallpolyeder kommt nicht nur den Flächen, sondern auch den Kanten und Ecken eine spezifische Energie zu, die in bestimmter Weise von den Vf. definiert wird. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 901—14. 27/11. [13/11.] 1919.)

BYK.

#### Gerke, Braunkohlenvorkommen und Braunkohlenindustrie im künftigen Polen.

Die Ausführungen erstrecken sich auf die Bodenschätze Kongreßpolens und Galiziens. In Polen unterscheidet man den Westpolnischen Braunkohlenbezirk (Wloclawek-Plock) und den von Konin; in Polnisch-Galizien den subkarpathischen Bezirk und die Podolische Kohlenablagerung. Ersterer zerfällt wieder in den westgalizischen Braunkohlenbezirk (Tarnow-Neu Sandez), den Bezirk von Przemysl und den südgalizischen Braunkohlenbezirk (Stanislaw, Czortkow, Kolomca); die podolische Ablagerung wird geteilt in den mittelgalizischen (Rawaruska Zolkiew) und ostgalizischen Braunkohlenbezirk (Zloczow). — Die Braunkohlenvorkommen Kongreßpolens gehören fast alle dem Tertiär an, nur die von Sklary im Okuszer Bezirke ist dem Jura zuzurechnen. Die Kohle hat faserige und erdige Struktur, ist oft so weich wie Torf. Die Braunkohle des subkarpathischen Bezirkes ist eine Glanzkohle, die in frischem Zustande in langen, regelmäßigen Stücken bricht und nach längerem Liegen an der Luft zerfällt. Die Flöze der podolischen Ablagerung sind vielfach gestört und unregelmäßig entwickelt. Die mittelgalizische Kohle ist erdig, dunkelbraun und stellenweise dünnschieferig. (Ztschr. des oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins 1919, Heft 1 und 2; Braunkohle 18. 446—47. 22/11 1919.)

ROSENTHAL.

William Crookes, Über die photographischen Spektren der Meteorsteine. Der Vf. hat das Spektrum einer Reihe von Meteorsteinen photographisch aufgenommen

und untersucht. Die Einzelheiten des Spektrographen müssen im Original nachgelesen werden. Da für die Theorie der Entstehung der Meteorsteine die Prüfung der eingeschlossenen Gase auf Ggw. der Edelgase wichtig ist, hat der Vf. das Bogenspektrum unter Benutzung der von SODDY (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 78. 429; C. 1907. I. 790) angegebenen Verf. der Absorption der reagierenden Gase durch Ca untersucht. Der in Fig. 1 wiedergegebene App. hierzu besteht aus einer einfachen Sprengelpumpe, die leicht ausgewechselt werden kann, der Vakuumröhre *A*, einer Quarzröhre *B*, die das Ca in einem Eisenschiffchen aufnimmt, einer Hartglasröhre *C* zur Aufnahme des gepulverten Meteorsteins, einer Röhre *D* mit  $P_2O_5$  und einem Röhrchen *E* zum Sammeln nicht gebrauchten Gases. Edelgas konnte nicht festgestellt werden, obwohl die Gegenprobe mit Samarskite das ganze Heliumspektrum zeigte. Die einzigen Gase, die nachgewiesen wurden, waren KW-stoffe und in ein oder zwei Fällen  $H_2S$ . — Einen Induktionsfunken zwischen zwei Bruchstücken von Meteorsteinen überspringen zu lassen, war unmöglich. Der Vers., das Spektrum in einem Kohlenbogenlicht zu untersuchen u. mit dem Spektrum von Kohlen allein und dem mit Eisen zu vergleichen, scheiterte an den Verunreinigungen der Kohlen. Schließlich wurden die feingepulverten Proben mit dem gleichen Gewicht reinen Silbers gemischt, bei 250 Atm. gepreßt, zur Rotglut erhitzt und aus den Preßstücken Elektroden gebildet. Der Vf. hat, anstatt die Wellenlängen zu messen, die Spektren mit den Spektren der vermuteten Elemente in den Photogrammen verglichen. Das beseitigt die Unsicherheit durch die Unregelmäßigkeit der Best. von Wellenlängen durch verschiedene Beobachter. Bei konstantem Strom hängt die Zahl der registrierten Linien in weitem Maße von der Dauer der Exposition und der Empfindlichkeit der Platte ab. Im allgemeinen ist bei allen Meteorsteinen das Verhältnis von Ni zu Fe konstant; bei allen Proben bilden eine Nickel- u. eine Eisenlinie ein geschlossenes Paar von relativ derselben Intensität. Nur bei dreien ist die Ni-Linie sehr schwach. Die Chromlinien treten mit besonderer Intensität hervor. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß man in einem elektrischen Bogen die Ggw. von Cr entdecken kann zwischen Elektroden, die nur 5 Tle. Cr auf 10000 enthalten. Die Menge von Cr in den Meteorsteinen kann auf 0,1–0,6% geschätzt werden. Die Verss. mit Ni ergaben, daß bei 0,04% Ni die Linie 3619'391 eben noch sichtbar ist. Die Zus. der untersuchten Meteorsteine ist sehr ähnlich u. besteht nur aus 10 Elementen, von denen 4 — Fe, Cr, Mg u. Ni — in größerer Menge vorkommen. Aus der ermittelten Zus. zieht der Vf. einige Schlußfolgerungen über den Ursprung der Meteorsteine. (Philosophical Transactions of the Royal Society. A 207. 411; Chem. News 119. 45–47. 25/7. 53–55. 18. 61 bis 62. 8/8. 1919. [2/11. 1916\*].)

JUNG.

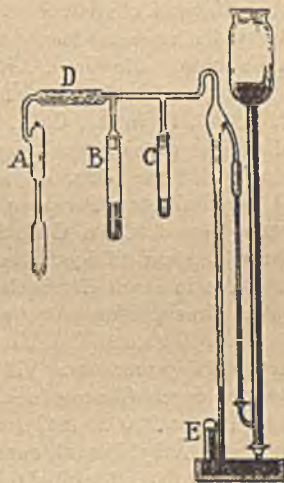


Fig. 1.

### D. Organische Chemie.

Orville A. Dafert, *Über die Einwirkung von Acetylen auf Arsenchlorid*. Vf. hat das Verhalten von  $AsCl_3$  in  $C_2H_2$  in Ggw. und Abwesenheit von  $AlCl_3$ , sowie den Einfluß der Temp. auf den Verlauf der Rk. studiert. — Für die *Darst. des Arsenrichlorids* (Kp. 133°) aus  $As_2O_3$  u.  $HCl$ -Gas wird ein einfacher App. angegeben; die *Darst. des Aluminiumchlorids* nach GATTERMANN wird durch elektrische Hei-

zung des Reaktionsrohrs und — zur Vermeidung von Verstopfungen — Ersatz der Kondensationsflasche durch eine Vorrichtung aus Blech verbessert. — Acetylen reagiert mit  $\text{AsCl}_3$  in der Kälte selbst bei mehrtägiger Einw. nicht merklich; es entstehen Spuren eines amorphen, roten Nd. Bei der Siedetemp. des  $\text{AsCl}_3$  entstehen in sehr geringer Menge mindestens 2 amorphe, dunkel gefärbte, mittels A. oder Chlf. trennbare Körper. Dagegen führt die Rk. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  bei gewöhnlicher Temp. zur B. von *Diacetylenarsenrichlorid*,  $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2$ . Zur Darst. desselben sättigt man ein Gemisch von 3 Gewichtsteilen  $\text{AsCl}_3$  und 1 Tl.  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{C}_2\text{H}_2$  (50 Stdn.), gießt den entstandenen zähen Sirup in k. W., extrahiert mit Ä., mischt den nach Abdest. des Ä. bleibenden Rückstand wiederholt mit W. u. dest. im Vakuum. Die Verb.  $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2$  ist ein hellgelbliches, bei längerem Stehen im Licht nachdunkelndes Öl, D.<sup>16</sup> 1,6910, Kp. 108°, Kp. 250° ohne merkliche Zers.; wl. in W., ll. in Ä., Chlf., Bzl. und A. Beim Erwärmen mit NaOH zers. es sich vollständig unter Abspaltung von Acetylen. Die Dämpfe üben starke Reiz-, jedoch keine merkliche Giftwrkg. aus, sind aber stark baktericid; die Fl. selbst erzeugt bei empfindlichen Personen schwer heilende Hautausschläge. — In der Wärme entsteht aus  $\text{AsCl}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  eine tiefschwarze, gegen Reagenzien sehr widerstandsfähige, aber lichtempfindliche, hochmolekulare, organische Arsenverb., die in ihren Eigenschaften den von BAUD aus  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2$  erhaltenen Al-Verbb. ähnelt. (Monatshefte f. Chemie 40. 313—23. 30/8. [15/5.\*] 1919.) HÖHN.

J. Reilly und W. J. Hickinbottom, *Die Mechanismus des n-Butylalkohol- und Acetongärungsprozesses*. Vff. erörtern den Verlauf der Überführung von Kohlenhydraten durch Gärung in *n-Butylalkohol* und *Aceton* (vgl. FEERNBACH u. STRANGE, Engl. Patent 21073, 1913), wobei außerdem  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$ , sowie in geringen Mengen Säuren u. Äthylalkohol entstehen. Aus 100 g Maische können 7 g Aceton, 16 g *n-Butylalkohol*, 2 g flüchtige Fettsäuren, 19 l  $\text{CO}_2$  und 16 l  $\text{H}_2$  (bei 20°) erhalten werden. Eine *n-Gärung* dauert ungefähr 24–30 Stdn. Die Acidität der Maische nimmt hierbei von einem sehr geringen Anfangswert zu, bis schließlich 10 ccm der Fl. 3,5–4,5 ccm 0,1-n. NaOH Lsg. zur Neutralisation erfordern. Gewöhnlich erreicht die Acidität nach 13–17 Stunden ihr Maximum; dann beginnt die B. von Aceton und *n-Butylalkohol*. Im Verlauf der Entstehung dieser Prodd. fällt die Acidität allmählich wieder bis auf einen konstanten Wert (entsprechend einem Verbrauch von 1,5–2,5 ccm *n-Butylalkohol* Lsg. auf 10 ccm Fl.). Die bei der Gärung entstehenden Säuren sind hauptsächlich *Essigsäure* und *Buttersäuren*, sowie eine in geringer Menge gebildete, nicht flüchtige Säure. Die Menge dieser Säuren hängt davon ab, wie weit die Gärung vorgeschritten ist. Während das Verhältnis der Essigsäure zur Buttersäure im Anfang 4–5 Mol. : 1 Mol. ist, wird es mit zunehmender Acidität kleiner und beträgt beim Höchstwert der Acidität etwa 1 Mol. : 1,4 Mol. Im Stadium der B. von Aceton und *n-Butylalkohol* nimmt es allmählich zu, und bei Beendigung der Gärung sind in der Maische 4–5 Tle. Essigsäure auf 1 Tl. Buttersäure. In Ggw. von Calciumcarbonat verläuft die Gärung in der Weise, daß fast kein Aceton und *n-Butylalkohol* gebildet wird, sondern Essigsäure (1 Mol.) und Buttersäuren (1,8 Mol.) die Hauptprodd. sind. Nimmt man an, daß *n-Butylalkohol* und Aceton ohne nennenswerte Nebenrkk. aus den entsprechenden Säuren gebildet werden, so müßten erstere Substanzen im Verhältnis von 2 Gewichtsteilen zu 1 Gewichtsteil entstehen. Dies stimmt mit der tatsächlichen Ausbeute überein. Auch andere Beobachtungen stützen die Ansicht, daß Aceton aus der Essigsäure und *n-Butylalkohol* aus der Buttersäure gebildet wird. (Chem. Trade Jour. 65. 331. 27/9. 1919.)

BUGGE.

Julius v. Braun und Georg Kirschbaum, *N-Methylvinylanilin*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. des *N-Methylvinylanilins*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , dient das  $\beta$ -Bromäthylmethylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , das, wie v. BRAUN, HEIDER

und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1637; C. 1918. I. 81) gezeigt haben, mit Trimethylamin das quartäre Bromid,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$ , liefert; aus diesem wird durch Überführung in die Ammoniumbase und nachfolgende Dest. die obige Vinylbase gewonnen. Für die Darst. dieses Amins ist die absolute Reinheit des Ausgangsbromids Vorbedingung. Man darf es aus Bromäthylmethylanilin und Trimethylanilin nicht durch Erwärmen herstellen, sondern muß die Komponenten (1:1) in konz., alkoh. Lsg. in der Kälte aufeinander einwirken lassen. Das Bromid scheidet sich aus dieser Lsg. allmählich in kompakten glänzenden Krystallen aus und wird nach 3-tägigem Stehen abfiltriert. Die aus der Mutterlauge sich abscheidenden, etwas klebrigen und bräunlichen Krystalle werden verworfen. Durch Umsetzen des Bromids mit Silberoxyd erhält man eine farblose Lsg., die man erst bei gewöhnlichem Druck, zum Schluß im Vakuum eindunstet. Die Ammoniumbase,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ , hinterbleibt dann als farblose Krystallmasse. Man destilliert diese unter einem Druck von höchstens 25 mm; hierbei geht das Methylvinylanilin bei 130–135° über, das mit Ä. aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert wird. Es ist eine wasserhelle Fl., die stechend, an Form- und Acetaldehyd erinnernd riecht. Es siedet unter 16 mm bei 98–99°, geht aber dabei zum Teil in ein nicht destillierbares rotes Polymeres über; die gleiche Erscheinung tritt auch bei der Dest. unter 1 mm ein. D.,<sup>17,93</sup> 0,9837; l. in Bzl., Ä., PAe. Beim Stehen verdickt die Fl. allmählich — auch bei Ausschluß des Lichtes — unter Gelb- und Rotfärbung. Kochen mit W. oder Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure bewirken B. von Methylanilin u. Entw. eines intensiven Acetaldehydgeruches. Beim Erwärmen mit wss. Alkalien geht die Base unter Entw. des Acetaldehydgeruches und B. von Methylanilin teilweise in ein rotes, amorphes Polymeres über, das mit dem Destillationsrückstand der reinen Base die größte Ähnlichkeit besitzt. Derivate des Methylvinylanilins haben sich bisher in reiner Form nicht gewinnen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2261–65. 13/12. [5/11.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

SCHMIDT.

B. F. Weinland und Fritz Gaisser, *Über Molybdänsäure-Brenzcatechinverbindungen*. In den letzten Jahren ist beobachtet worden, daß die Hydroxylgruppen des Brenzcatechins sehr leicht mit gewissen Metallhydroxyden reagieren unter B. von Komplexen, sehr beständigen Säuren, deren Salze sich haben darstellen lassen, wie z. B. beim dreiwertigen Eisen. Die Vf. haben jetzt die Frage untersucht, ob das Brenzcatechin auch mit den Hydroxylgruppen von Metallsäuren zu reagieren vermag. Dies wurde bei der Molybdänsäure bestätigt gefunden. Aus einer wss. Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats erhält man bei Zusatz bestimmter Mengen Brenzcatechin tiefgranatrote Krystalle, die das primäre Ammoniumsalz einer Brenzcatechinmolybdänsäure  $[O_3Mo < \overset{O}{\parallel} OC_6H_4O]H, NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$  darstellen. Ein neutrales Ammoniumsalz oder Alkalisalz dieser Säure ließen sich nicht darstellen, dagegen ließen sich mit Pyridin, Chinolin und Tetramethylammoniumhydroxyd andere Salze gewinnen.

Versuchsteil. Ammoniummonobrenzcatechinmolybdänat,  $[MoO_5(C_6H_4O_2)]H, NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Tiefgraurote, unregelmäßig vier- oder sechsseitige Säulen mit spitzer Pyramide aus W., A. oder Methylalkohol; ll. in W. und Methylalkohol, zwl. in A. Die Krystalle verwittern nicht über Schwefelsäure. Die tiefrote wss. Lsg. wird durch Säuren allmählich unter Hydrolyse entfärbt. — Ammoniumpyridinmonobrenzcatechinmolybdänat,  $[MoO_5(C_6H_4O_2)]NH_4, HC_5H_5N + \frac{1}{2}H_2O$ . Violetstichig braunrote, zu Halbkugeln gruppierte Nadeln aus A.; ll. in W. und Methylalkohol unter Umwandlung in das Pyridinsalz. — Pyridinmonobrenzcatechinmolybdänat,  $[MoO_5(C_6H_4O_2)]H, HC_5H_5N + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Orangefarbene Täfelchen oder Nadelbüschel.

F. 60°. — *Ammoniumchinolinmonobrenzcatechinmolybdänat*,  $[MoO_3(C_8H_4O_2)]NH_4$ ,  $HC_6H_7N$ . Hellrote, vierseitige, schlecht begrenzte Säulen. Unzers. aus W., A. u. Methylalkohol umkrystallisierbar. — *Tetramethylammoniummonobrenzcatechinmolybdänat*,  $[MoO_3(C_8H_4O_2)]H.N(CH_3)_4$ . Goldgelbe, vier- oder sechsseitige Blättchen aus W.; ll in W., wl. in Methylalkohol, swl. in A. — *Dipyridinmonobrenzcatechinmolybdänat*,  $[MoO_3(C_8H_4O_2)]H.C_5H_5N_2$ . Braungelbe, rechtwinklige Tafeln aus A. oder Methylalkohol. F. 147°. Wird von h. W. teilweise zers. — *Dipyridindibrenzcatechinmolybdänat*,  $[MoO_3(C_8H_4O_2)_2]H.C_5H_5N_2$ . Hellrote bis granatrote, sechsseitige Täfelchen. F. 137°. Aus Methylalkohol unverändert umkrystallisierbar; in h. W. oder A. Teilweise zers. — *Verb.*  $[MoO_3(C_6H_4O_2)](H.C_6H_5N)_2 + C_6H_4(OH)_2 + 2H_2O$ . Dunkelorange rote Nadeln. F. 53°. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein W. — *Verb.*  $2[MoO_3(C_6H_4O_2)](H.C_6H_5N)_2 + C_6H_4(OH)_2$ . Vierseitige, schiefwinklige Platten oder vierseitige, rechtwinklige Säulen mit Pyramide. Granatrot im auffallenden, braungelb im durchfallenden Licht. F. 142°. — *Verbindung*  $2[MoO_3(C_6H_4O_2)](H.C_6H_5N)_2 + 3C_6H_4(OH)_2 + 4H_2O$ . Vierseitige, gerade abgeschnittene, dunkelorange rote Säulen. F. 138°. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch 108. 231—47. 1/10. [14/5.] 1919. Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

**Alph. Mailhe, Neue Darstellungen von Nitrilen durch Katalyse.** In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Darstellungsmethoden von Nitrilen (vgl. Caoutchouc et Guttapercha 14. 9379) kommt Vf. zu dem Schluß, daß es möglich sein müsse, durch Verwendung eines wasserentziehenden Katalysators aus Estern und Ammoniak zu Nitrilen zu gelangen. Als Katalysator fand er Aluminium und Thoriumoxyd geeignet, wenn sie bei Temp. von 470—500° Verwendung finden.

I. Direkte Überführung von Säureestern in Nitrile. Das Gemisch der Dämpfe von Säureestern und Ammoniak wird über auf 480—500° erhitztes Aluminiumoxyd oder auf 470—480° erhitztes Thoriumoxyd geleitet. Dabei bilden sich neben W., Wasserstoff, Äthylen und etwas Aldehyd in guter Ausbeute das entsprechende Nitril u. der A des angewandten Esters. Dargestellt wurden nach dieser Methode folgende Nitrile: *Acetonitril* aus Methyl-, Äthyl-, Isoamyl- u. Phenylacetat. *Propionitril* aus Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylpropionat. *Butyronitril* aus Äthyl-, Propyl- u. Isobutylbutyrat. *Isovaleronitril* aus Isoamyl- u. Äthylisovalerat. *Nonylnitril* aus Äthylnonylat. *Capronitril* aus Äthylcaproat. *Benzonitril* aus Methyl-, Äthyl- u. Isopropylbenzoat. *Tolunitrile* aus den entsprechenden Methyl-, Äthyl-, Propyl- usw.-estern der verschiedenen Toluylsäuren. *Phenylacetoneitril* aus Äthylphenylacetat und  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthonitril aus den entsprechenden Äthyl-naphthoaten. — Nebenbei entstehen in geringer Menge auch die entsprechenden Amine. Die Rk. ist jedenfalls ganz allgemein anwendbar, sowohl zur Darst. aliphatischer wie auch aromatischer Nitrile. Sie ist relativ einfach u. geht von leicht zugänglichen, wohldefinierten Körpern aus.

II. Direkte Überführung von Säurechloriden in Nitrile. Leitet man die Dämpfe von Säurechloriden zusammen mit  $NH_3$  über auf 490—500° erhitztes Aluminiumoxyd, so bilden sich glatt die entsprechenden Nitrile. Die B. von Amidn vor der Zers. durch das erhitzte Oxyd muß durch genügend hohe Erhitzung, ein Verstopfen der Ableitungsröhren durch gebildetes  $NH_4Cl$  durch eine genügend geräumige Leitung u. Vorlage verhindert werden. Vf. gewinnt so glatt aus Benzoylchlorid *Benzonitril*, aus Isovalerylchlorid *Isovaleronitril*, aus Isobutryl- und Propionylchlorid *Isobutyl-* und *Propionitril*.

III. Direkte Überführung der Aldehyde in Nitrile. (Vgl. MAILHE und GODON, C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 215; C. 1918. II 110.) Aldehyde geben mit Ammoniak Verb., die durch Dehydrogenisation in Nitrile übergehen können. Die Rk. läßt sich verwirklichen durch Überleiten von Aldehyddämpfen mit  $NH_3$  über auf 420—440° erhitztes Thoriumoxyd. Dabei entsteht in reichlicher

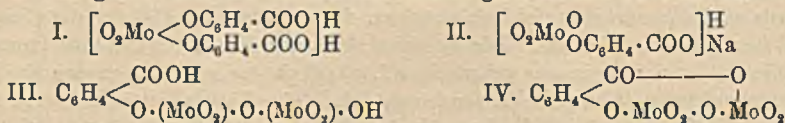
Menge Wasserstoff. Isoamylalkohol liefert *Isoamylnitrit*. Aus Isobutylaldehyd stellte Vf. *Isobutylnitrit*, aus Propyl- und Benzaldehyd *Propyl-* u. *Benzonitrit* dar. Diese Rk. stellt eine ganz neue Darstellungsmethode für Nitrile dar. (Caoutchouc et Guttapercha 15. 9545—50. 15/7. 1918.) FONROBERT.

**André Dubosc**, *Darstellung der organischen Campholester und daraus des Borneols in Gegenwart von Sulforicinussäure, die als Lösungsmittel für das Camphen oder Pinenhydrochlorid dient.* Die Schwierigkeit der Herst. organischer Campholester besteht zum Teil in der schwachen Löslichkeit der zu veresternden Stoffe in den angewendeten Säuren. Vf. fand nun, daß ein Zusatz von Sulfoverb., vor allem von Sulforicinussäure, die Lsg. ermöglicht, ohne daß diese selbst in Rk. tritt. Die Trennung der Ester von der Sulforicinussäure und dem Überschuß der esterifizierenden Säure geschieht in bekannter Weise. Der erhaltene organische Campholester kann dann durch Verseifung in den entsprechenden Campheralkohol übergeführt werden. (Caoutchouc et Guttapercha 15. 9555. 15/7. 1918.) FONROBERT.

**A. Wogrinz und P. Vári**, *Studien über die Zustandsdiagramme binärer Mischungen von Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Dinitrotoluol und Mononitronaphthalin.* Um die zur Ermittlung der Diagramme bestimmten Kurven unter möglichst gleichen äußeren Bedingungen aufzunehmen, ist zunächst eine ganz bestimmte Apparatur nötig, die beschrieben wird; ferner die Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen, über die nähere Angaben gemacht werden. Anschließend folgen die Ergebnisse der einzelnen Versuchsgruppen. Von den Gemischen Pikrinsäure—Dinitrotoluol, Tri—Dinitrotoluol, Trinitrotoluol—Mononitronaphthalin — mit gegenseitig wechselndem, von 10 zu 10%, fortschreitendem Gehalte — wurden je 27—30 Abkühlungskurven unter Best. der verschiedenen Wendepunkte, der Temp. und Länge der Haltepunkte, aufgenommen u. die Erstarrungsdiagramme festgelegt. Die gefundenen Kurven konnten nicht in allen Fällen voll ausgewertet und gedeutet werden. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 14. 249—51. 1/8. 267—70. 15/8. 1919.) ZAHN.

**R. F. Weinland und Kurt Zimmermann**, *Verbindungen der Molybdänsäure mit aromatischen o-Oxysäuren (Salicylsäure und  $\alpha$ -Oxynaphthoesäure).* Die Fähigkeit der Salicylsäure, mit Schwermetallen komplexe Anionen zu bilden, ist bekannt. Die Vff. haben jetzt nachgewiesen, daß auch die Molybdänsäure mit der Salicylsäure sehr charakteristische Anionen bildet, bei denen außerdem eine eigentümliche Isomerie auftritt. Von einer *Disalicylatomolybdänsäure* konnten ein anomales Pyridinsalz, ein Chinolinsalz und ein Tetramethylammoniumsalz erhalten werden, die sämtlich gelb sind. Beim Unkrystallisieren des Pyridinsalzes aus verschiedenen Lösungsmitteln entstehen neue, teils noch gelbe, teils fleischrote Verb. Alkalisalze der Disalicylatomolybdänsäure konnten nicht erhalten werden. Beim Erhitzen von Molybdänanaten mit Salicylsäure oder von Salicylaten mit Molybdänsäure färbt sich die Lsg. zwar intensiv gelb, aber eine gelbe Verb. läßt sich nicht abscheiden. Dagegen erhält man braunrote Pulver von geringem Krystallisationsvermögen, die vollständig als Gemische von Mono- und Disalicylatomolybdänanat, bzw. als Monosalicylatomolybdänanat angesehen werden. *m-* und *p-Oxybenzoesäure* verbinden sich nicht mit Molybdänsäure, wohl aber  *$\alpha$ -Oxynaphthoesäure*. Anscheinend vereinigen sich also nur o-Oxysäuren mit Molybdänsäure. Die Verb. der  *$\alpha$ -Oxynaphthoesäure* gleichen im allgemeinen denen der Salicylsäure. Die *Disalicylatomolybdänsäure* hat höchstwahrscheinlich die Konstitution I., u. analog sind die gelb n Verb. der  *$\alpha$ -Oxynaphthoatomolybdänsäure* konstituiert. Das den braunroten Verb. zugrunde liegende Salz der *Monosalicylatomolybdänsäure* hat dementsprechend die Konstitution II. Die dritte Gruppe von Verb., die auf 1 Mol. o Oxysäure 2 Mol. Molybdänsäure enthalten, leitet sich vermutlich von der Formel III. ab. Während die gelben Verb. dieser Gruppe als Salze dieser Säure aufgefaßt werden können,

leiten sich die fleischroten Verbb. vielleicht von dem Anhydrid IV. dieser Säure ab. Das Pyridin muß dann, da keine sauren Wasserstoffatome mehr vorhanden sind, als ganzes Mol. vermutlich mittels einer Nebenvaleuz des Stickstoffatoms an einer der beiden Molybdänatome gebunden sein. Möglicherweise ist aber auch die Isomerie der gelben und der fleischroten Verbb. ganz anders zu erklären.



Versuchsteil. *Pyridindisalcylatomolybdänat mit 4 H<sub>2</sub>O*, 4 [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 9 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N + 4 H<sub>2</sub>O. Tiefgelbe, ungleich sechseckige Tafeln. Läßt sich nicht unzers. umkrystallisieren; l- in w. Säuren und Laugen unter Zers. Verliert im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> sein W. — *Wasserfreies Pyridindisalcylatomolybdänat*, 4 [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 9 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Sterne von schwefelgelben Täfelchen, läßt sich nicht unzers. umkrystallisieren. Wird von w. Säuren und Laugen zersetzt. — *Chinolindisalcylatomolybdänat*, [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 3 C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N. Büschel citronengelber Säulchen oder Täfelchen. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Wird von h. W. zers. — *Tetramethylammoniumdisalcylatomolybdänat*, 7 [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COOH + 16 H<sub>2</sub>O. Gelbe Tafeln. Gelb l. in W. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Anomales Pyridindi-α-oxynaphthoatomolybdänat*, 7 [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 13 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N + 1 C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)COOH. Gelbe Stäbchen. Wird von Lösungsmitteln verändert. — *Normales Pyridindi-α-oxynaphthoatomolybdänat*, [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O. Gelbe, mkr. Tafeln.

*Natriummonosalicylatomolybdänat*, [O<sub>2</sub>Mo(O)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)]HNa(?). Braunrotes Pulver rot durchscheinender mkr. Nadeln. Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelb l. in h. W. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Doppelsalz von Ammoniummonou.-disalcylatomolybdänat*, [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>]HNH<sub>4</sub> + [O<sub>2</sub>Mo(O)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)]HNH<sub>4</sub> + 1 H<sub>2</sub>O. Rotbraunes, anscheinend amorphes Pulver. Gelb l. in h. W. Nicht umkrystallisierbar. — *Doppelsalz von Kaliummono- und -disalcylatomolybdänat*, [O<sub>2</sub>Mo(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>]HK + [O<sub>2</sub>Mo(O)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)]HK + 1 H<sub>2</sub>O. Rotbraunes, amorphes Pulver. Gelb l. in h. W.

*Anomale Pyridinverb. der Salicyldimolybdänsäure*, 8 [C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 9 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Fleischrotes Pulver. Mkr. Körnchen. Wird von W. zers. In Säuren gelb l, von Laugen zers. — *Pyridinverb. der Salicyldimolybdänsäure*, 6 [C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 7 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N + 3 CH<sub>3</sub>OH. Gelbe, undeutlich kristallinische Kruste; l. in w. W. unter Veränderung. — *Normale Pyridinverb. der Salicyldimolybdänsäure*, [C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, H<sub>2</sub>O. Fleischrotes Pulver. Mkr. Körnchen. — *Pyridinverb. der α-Naphtho-dimolybdänsäure*, [C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Gelblichgraues, undeutlich kristallinisches Pulver. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 108. 248–66. 1/10. [14/5.] 1919. Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

K. Fries und G. Schürmann, *Über 4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure*. (Vgl. FRIES und SCHÜRMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2170; nachst. Ref.) Das von GATTERMANN (LIEBIGS Ann. 393. 163; C. 1913. I. 416) beschriebene *Di-4-oxyl-anthrachinonyldisulfid* wird zweckmäßig aus 4-Brom-1-oxyanthrachinon mittels Natriumdisulfid dargestellt. Die Bromierung des 1-Oxyanthrachinons, das von Brom allein bei gewöhnlicher Temp. kaum und auch in sd. Eg. nur in sehr geringem Grade angegriffen wird, gelingt, wenn man dem Bromierungsgemisch Natriumacetat hinzufügt; man erhält so das *4-Brom-1-oxyanthrachinon* in guter Ausbeute. Auch das *2,4-Dibrom-1-oxyanthrachinon* läßt sich auf diese Weise darstellen. Die Umwandlung des *Di-4-oxyl-anthrachinonyldisulfids* in die entsprechende Schwefelbromidverb. gelingt nicht; das Brom wirkt nur sehr langsam auf das Disulfid ein,



der Schwefel wird teilweise als Bromschwefel abgespalten. Chlor wirkt energisch auf das Disulfid, ohne daß Chlorschwefel abgespalten wird. Die Rk. bleibt indes nicht bei dem 4-Oxyanthrachinonyl-1-schwefelchlorid stehen, sondern führt infolge weitergehender Oxydation zu dem 4-Oxyanthrachinon-1-sulfochlorid,  $C_{14}H_6O_4(OH) \cdot SO_2Cl$ . Die dem Chlorid entsprechende Sulfosäure erhält man aus dem obigen Disulfid in konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsperoxyd. Bei der Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel entsteht unter gleichzeitiger Nitrierung die 3-Nitro-4-oxyanthrachinon-1-sulfosäure,  $C_{14}H_6O_4(NO_2)(OH) \cdot SO_3H$ . Das aus 1-Brom-4-methoxyanthrachinon und Natriumdisulfid darstellbare Di-4-methoxy-1-anthrachinonyldisulfid reagiert mit Chlor und Brom wie die freie Oxyverb.; gegen dieses ist es sehr beständig, mit jenen gibt es 4-Methoxyanthrachinon-1-sulfochlorid. Auch das aus 4-Amino-1-chloranthrachinon erhaltliche Di-4-aminoanthrachinonyldisulfid liefert bei der Chlorierung ein Sulfochlorid; gleichzeitig tritt Chlor in den Kern ein, es entsteht 3-Chlor-4-aminoanthrachinon-1-sulfochlorid,  $C_{14}H_6O_2Cl \cdot (NH_2) \cdot SO_2Cl$ . Anders verläuft die Einw. von Brom auf das Diaminodisulfid; das Halogen greift hier im wesentlichen am Schwefel an; man erhält das 4-Amino-1-anthrachinonylschwefelbromid,  $C_{14}H_6O_2(NH_2) \cdot SBr$ , in Form seines Hydrobromids. Das Schwefelbromid wird als solches durch sein Verhalten gegen Anilin u. Resorcin charakterisiert. In Natronlauge oder Kalilauge löst sich das Schwefelbromid mit tieferer Farbe; aus diesen Lsgg. lassen sich die Salze der 4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure,  $C_{14}H_6O_2(NH_2) \cdot SOH$ , krystallinisch abscheiden. Sie werden als Salze einer Sulfensäure durch folgende Rkk. charakterisiert. Mit Bromwasserstoff in Eg. wird das Schwefelbromid zurückgebildet. Durch den Luftsauerstoff erfolgt Oxydation zur 4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure,  $C_{14}H_6O_2(NH_2) \cdot SO_3H$ . Mit Dimethylsulfat entsteht das 4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfoxyd,  $C_{14}H_6O_2(NH_2) \cdot S(O) \cdot CH_3$ , das sich durch Bromwasserstoff in Eg. zu dem von GATTERMANN dargestellten 4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfid,  $C_{14}H_6O_2(NH_2) \cdot S \cdot CH_3$ , reduzieren läßt. Die freie Sulfensäure läßt sich aus den Salzen nicht gewinnen. Bei der Hydrolyse der Salze und beim Ansäuern ihrer Lsg. wird ein rotes Prod. erhalten, das sich nach kurzem Stehen nicht mehr in das Salz der Sulfensäure zurückverwandeln läßt u. ein Gemisch von Sulfensäure und Disulfid, dem vielleicht auch Sulfoxyd beigemischt ist, darstellt.

4-Brom-1-oxyanthrachinon,  $C_{14}H_6O_2Br \cdot OH$ . Aus 1-Oxyanthrachinon u. krystallisiertem Natriumacetat in sd. Eg. mittels Brom in Eg. Orangegelbe Nadeln aus Eg.; F. 197°; zl. in Eg. und Bzl.; weniger l. in A. Gibt ein rotes, in W. wl. Natriumsalz. — 2,4-Dibrom-1-oxyanthrachinon,  $C_{14}H_6O_2Br_2$ . Wie die vorhergehende Verb. unter Verwendung der doppelten Menge Brom und Natriumacetat. Orangefarbene Nadeln; F. 235°. — 4,4'-Dioxydi-1-anthrachinonyldisulfid,  $C_{28}H_{14}O_6S_2$ . Beim Kochen einer alkoh. Lsg. des 4-Brom-1-oxyanthrachinons mit einer wss. Natriumdisulfidlsg. Rotbraune Prismen aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 300°; swl. in Eg. u. A.; zl. in Nitrobenzol; l. in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — 4-Oxy-1-anthrachinonylmercaptan,  $C_{14}H_6O_2S$ . Aus dem Disulfid mit Traubenzucker und Natronlauge in wss.-alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Eg.; färbt sich bei 150° gelb; schm. bei 194°; zl. in Eg. u. Bzl., weniger l. in A. Die Alkalisalze sind blau gefärbt. — Methylthioäther des Mercaptans,  $C_{15}H_{10}O_2S$  (GATTERMANN, l. c.). Aus dem Mercaptan in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Rote Blättchen aus Eg.; F. 217°; zl. in Eg.; weniger l. in A.; l. in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — Sulfoxyd des Methylthioäthers,  $C_{15}H_{10}O_4S$ . Aus dem Methylthioäther in konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsperoxyd in Eg. Orangefarbene Blättchen aus Eg. + A.; F. 226°; wl. in A. u. Bzl., leichter l. in Eg. u. Chlf. Wird durch Bromwasserstoff in Eg. zum Thioäther reduziert. — Di-4-oxy-1-anthrachinonylmonosulfid,  $C_{28}H_{14}O_6S$ . Beim Kochen von 4-Brom-1-oxyanthrachinon in A. mit Natron-

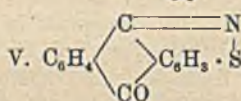
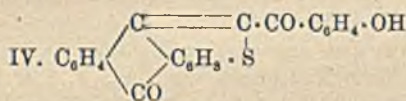
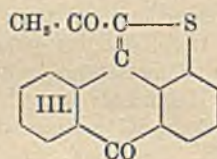
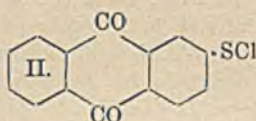
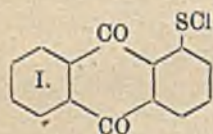
lauge und einer wss. Lsg. von Natriumdisulfid. Rote Nadeln aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 300°; swl. in Bzl. und Eg., wl. in Xylol, leichter l. in Nitrobenzol; l. in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Das Natriumsalz ist swl. — *Sulfoxyd des Sulfids*,  $C_{28}H_{14}O_7S$ . Aus dem Sulfid in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D. 1,4) in konz. Schwefelsäure. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F. 287°; zl. in Nitrobenzol, wl. in Xylol; swl. in Eg. und A. Wird durch Bromwasserstoff in Eg. zum Sulfid reduziert. — *4-Oxyanthrachinon-1-sulfosäure*,  $C_{14}H_8O_6S$ . Aus dem Dioxanthrachinonyldisulfid in konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsperoxyd. Gelbbraune Nadeln; färbt sich bei 197° gelb, ist bei 220° geschmolzen. — *NH<sub>4</sub>-Salz*. Rotbraune, metallisch glänzende Blättchen; wl. in k. W. — *Na-Salz*. Rotbraune, metallisch glänzende Blättchen; wl. in k. W. — *4-Oxy-3-nitroanthrachinon-1-sulfosäure*,  $C_{14}H_7O_6NS$ . Aus dem Disulfid in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure. Gelbe Prismen aus Eg.; färbt sich bei 255° schwarz, schm. bei 278°. — *NH<sub>4</sub>-Salz*. Gelbe, glänzende Blättchen; wl. in k. W. — *Na-Salz*. Gelbe, glänzende Blättchen; wl. in k. W. — *K-Salz*. Gelbe, glänzende Blättchen, wl. in k. W. — *4-Oxyanthrachinon-1-sulfochlorid*,  $C_{14}H_7O_5SCl$ . Aus dem Dioxanthrachinonyldisulfid in Chlf. oder Eg. durch Chlor. Goldglänzende Blättchen aus Chlf.; F. 246°; wl. in Chlf., Eg., Bzl.; weniger l. in Bzn.; l. in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — *Sulfoanilid*,  $C_{20}H_{13}O_5NS$ . Aus dem Chlorid u. Anilin in Eg. Gelbe, glänzende Nadeln aus Eg., enthält Krystallessigsäure, die beim Waschen mit A. abgegeben wird; F. 199°. — *4-Methoxy-1-bromanthrachinon*,  $C_{14}H_9O_3Br$ . Beim Kochen des Natriumsalzes des 4-Brom-1-oxyanthrachinons mit Dimethylsulfat. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 195°; zl. in Eg., weniger l. in A. — *Di-4-methoxy-1-anthrachinonyldisulfid*,  $C_{30}H_{18}O_6S_2$ . Beim Kochen einer Lsg. des Methoxybromanthrachinons mit einer wss. Natriumdisulfidlsg. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol; F. 285°; zl. in Nitrobenzol und  $C_6H_5Cl_4$ , weniger l. in Xylol, swl. in A., Eg. und Bzl. — *4-Methoxy-1-anthrachinonylmethylsulfid*,  $C_{16}H_{12}O_3S$ . Man führt das eben beschriebene Disulfid in A. durch Erwärmen mit Natronlauge u. Natriumsulfid oder Traubenzucker in das Natriumsalz des entsprechenden Mercaptans über und setzt dieses in h. wss. Lsg. mit Dimethylsulfat um. Orangerote Nadeln aus Eg., F. 187°; zl. in Eg., weniger l. in A.; l. in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — *Di-4-amino-1-anthrachinonyldisulfid* (GATTERMANN, l. c.). Beim Kochen von 1-Amino-4-chloranthrachinon in A. mit einer wss. Natriumdisulfidlsg. Das Disulfid wird durch Natriumsulfid zum Mercaptan reduziert, das blau gefärbte Alkalisalze liefert u. sich infolge seiner geringen Beständigkeit nicht in reinem Zustande gewinnen läßt. — *3-Chlor-4-aminoanthrachinon-1-sulfochlorid*,  $C_{14}H_7O_4Cl_2NS$ . Aus dem Diaminodisulfid in Chlf. durch Chlor. Orangerote Nadeln aus Chlf., tafelförmige, gelbrote Krystalle aus Bzl.; färbt sich bei 200° dunkler, schm. bei raschem Erhitzen bei 230°. — *3-Chlor-4-aminoanthrachinon-1-sulfosäure*,  $C_{14}H_8O_5NSCl$ . Aus dem Chlorid in A. mit Natronlauge. Orange gelbe, wasserhaltige Nadeln aus W. durch konz. HCl oder aus Eg.; färbt sich beim Trocknen unter Abgabe von W. braun. Die wasserfreie Verb. nimmt an der Luft das W. wieder auf u. färbt sich dabei orange gelb. Schm. bei 217° (Zers.). — *Ammoniumsalz*,  $C_{14}H_{11}O_5N_2S$ . Rote Nadeln aus A.; schm. unscharf bei 304°; wl. in k. W. — *Anilid*,  $C_{20}H_{13}O_4N_2S$ . Aus dem Chlorid mit Anilin in Bzl. Braune Krystalle aus A.; F. 210°. — *3-Chlor-1-brom-4-aminoanthrachinon*,  $C_{14}H_7O_2NClBr$ . Aus der Sulfosäure in h. W. mit Brom. Orangerote Nadeln aus Eg.; F. 217°. — *4-Aminoanthrachinonyl-1-schwefelbromid*,  $C_{14}H_9O_2(NH_2)SBr$ . Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Kochen des Aminoanthrachinonyldisulfids in Chlf. mit Brom neben anderen Prodd. oder in reinem Zustande beim Behandeln der 4-Aminoanthrachinon-1-sulfinsäure mit Bromwasserstoff in Eg. — *HBr-Salz*,  $C_{14}H_9O_2NSBr_2$ . Orange gelbe Nadeln; zers. sich oberhalb 200°; verliert beim Trocknen im Exsiccator Bromwasserstoff. Färbt sich

in Berührung mit A. oder mit Eg. und W. violett; es bildet sich dabei das freie Schwefelbromid, das sich aber infolge seiner geringen Beständigkeit nicht rein isolieren läßt. — *4-Amino-1-anthrachinonylschwefelanilid*, *N-Phenyl-S'-amino-4-anthrachinonyl-1-[thiohydroxylamin]*,  $C_{14}H_9O_2(NH_2) \cdot S \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Schwefelbromid und Anilin in Bzl. Rotviolette Nadeln; F.  $180^\circ$  (Zers.); wird beim Erwärmen mit etwas A. und Natronlauge oder Natriumdisulfid in Anilin und das entsprechende Mercaptan gespalten. — *4-Amino-1-anthrachinonylresorcyulsulfid*,  $C_{14}H_9O_2(NH_2) \cdot S \cdot C_6H_3(OH)_2$ . Aus Resorcin in Eg. mit dem bromwasserstoffsäuren Schwefelbromid. Bräunlichviolette Blättchen mit 1 Mol. Krystalleessigsäure aus Eg.; verliert die Krystalleessigsäure bei  $140^\circ$ ; schm. bei  $247^\circ$ ; ll. in A., weniger l. in Eg., wl. in Bzl. Die Lsgg. sind rot gefärbt. Löst sich in Natronlauge mit blauvioletter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter. — *4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure*,  $C_{14}H_9O_2NS$ . Das Kaliumsalz entsteht beim Schütteln des Schwefelbromids mit wss. Kalilauge. Die freie Sulfensäure ist in reinem Zustande nicht gewonnen worden. —  $KC_14H_9O_2NS$ . Tiefgrüne, metallisch glänzende Nadeln; zers. sich in Berührung mit W.; liefert mit Bromwasserstoff in Eg. das Schwefelbromid zurück. — *4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfoxyd*,  $C_{15}H_{11}O_3NS$ . Aus dem aminoanthrachinonsulfensäurem Kalium in Kalilauge mit Dimethylsulfat. Rote Nadeln aus verd. A., F.  $234^\circ$ ; zl. in verd. A. u. Eg., weniger l. in wasserfreiem A. — *4-Amino-1-anthrachinonylmethylsulfid*,  $C_{15}H_{11}O_2NS$  (GATTERMANN, l. c.). Aus dem Sulfoxyd durch Bromwasserstoff in Eg. Schm. bei  $210^\circ$ . — *4-Aminoanthrachinon-1-sulfensäure*,  $C_{14}H_9O_2NS$ . Beim Durchleiten von Luft durch eine alkal. Lsg. der Aminoanthrachinonsulfensäure. Rote Nadeln; F.  $191^\circ$  (Zers.). Gibt mit Bromwasserstoff in Eg. das Aminoanthrachinonylschwefelbromid. — *Kaliumsalz*. Bronzeglänzende Nadeln; wl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2182—95. 13/12. [21/10.] 1919. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

K. Fries und G. Schürmann, *Über Anthrachinonylschwefelchloride*. (Vgl. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2965; C. 1912. II. 2102; FRIES u. SCHÜRMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2182; vorst. Ref.) Das  $\beta$ -Anthrachinonylschwefelchlorid (II) besitzt die von ZINCKE an den Arylschwefelhalogeniden beobachtete große Reaktionsfähigkeit; es setzt sich leicht z. B. mit Aceton, Anilin und W. unter B. von  $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ,  $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot NH \cdot C_6H_5$  und  $(C_{14}H_7O_2 \cdot S)_2O$  um. Verss., die 2-Anthrachinonsulfensäure aus dem Chlorid darzustellen, waren erfolglos. Rkk., bei welchen die Säure entstehen sollte, liefern das Oxyd  $(C_{14}H_7O_2 \cdot S)_2O$ , das man als ihr Anhydrid auffassen kann. In alkoh. Kalilauge löst sich dieses und wird aus der kirschroten Lsg. durch Säuren wieder ausgefällt; die Lsg. enthält vermutlich das Salz der Sulfensäure. Das  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelchlorid (I.) ist viel reaktionsträger als die  $\beta$ -Verb. Es setzt sich weder mit Aceton, noch mit Acetophenon, Phenylbenzylketon oder Acetessigester um. Wie das Chlorid verhält sich aus das Bromid. Verwendet man statt des freien Acetessigesters sein Natriumsalz, so erhält man einen *Carbonsäureester des Acetonyl- $\alpha$ -anthrachinonylsulfids*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus diesem entsteht beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure das Acetonyl- $\alpha$ -anthrachinonylsulfid, das aber sofort W. abspaltet und in die Verb. III. (vgl. GATTERMANN, LIEBIGS Ann. 393. 190; C. 1913. I. 416) übergeht. Eine entsprechende Verb. IV. wird bei der Umsetzung von p-Oxy- $\omega$ -chloracetophenon mit einem Alkalisalz des  $\alpha$ -Anthrachinonylmercaptans direkt erhalten, ohne daß das Zwischenprod.  $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  isoliert werden kann. Im Gegensatz hierzu läßt sich in den aus  $\alpha$ -Anthrachinonylmercaptiden und o- oder p-Nitrobenzylchlorid entstehenden Verb. kein Ringschluß herbeiführen. Mit Ammoniak gibt das  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelchlorid das  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelanilid (*S-[Anthrachinonyl-1] [thiohydroxylamin]*),  $C_{14}H_9O_2 \cdot S \cdot NH_2$ ; mit primären und sekundären

Aminen werden die entsprechenden Alkyl-, bezw. Arylderivate erhalten. Bei der Einw. von Mineralsäuren geht das Amid in das von GATTERMANN beschriebene *Anthrachinoisothiazol* (V.) über. Mit Dimethylanilin und Phenolen (Resorcin,  $\beta$ -Naphthol) bildet das Schwefelchlorid *Abkömmlinge des  $\alpha$ -Anthrachinonylphenylsulfids*. Dieses selbst entsteht aus dem Chlorid und Bzl. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ . Der aus dem Chlorid und A. gewonnene *Anthrachinon-1-sulfensäureäthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , läßt sich auch aus der freien Sulfensäure mit Dimethylsulfat gewinnen. Die Salze der Sulfensäure geben dagegen mit dem gleichen Reagens das *Äthyl- $\alpha$ -anthrachinonylsulfoxyd*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{S}(\text{O}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .



*Äthylanthrogensäure- $\beta$ -anthrachinonylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_3$ . Aus diazotiertem  $\beta$ -Aminoanthrachinon und äthylxanthogensaurem Kalium in W. in Ggw. von Natriumacetat. Gelbliche Nadeln aus Eg.; F. 151°. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalium das 2-Mercaptoanthrachinon (Höchster Farbwerke, DRP. 241 985; C. 1912. I. 300; GATTERMANN, l. c.). —  *$\beta$ -Anthrachinonylschwefelchlorid* (II.). Aus dem 2-Mercaptoanthrachinon in Chlf. durch Chlor. Gelbe, prismenförmige Krystalle; F. 136°; ll. in Bzl., etwas weniger l. in Chlf.; wl. in Bzl. Läßt sich aus Chlf. umkrystallisieren, wobei aber stets etwas Disulfid entsteht. Löst sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge mit kirschroter Farbe, vermutlich unter B. des Salzes der entsprechenden Sulfensäure. Das Chlorid geht bei längerem Stehen oder beim Erwärmen seiner alkoh. Lsg. in das Anhydrid  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}_2$  (s. u.) über. — *Acetonyl- $\beta$ -anthrachinonylsulfid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Beim Kochen der Schwefelchloridverb. mit Aceton. Gelbe, prismenförmige Krystalle; F. 165°; ll. in Chlf.; weniger l. in Eg. und Bzl.; läßt sich aus A. umkrystallisieren. Löst sich in wss. Alkalien, aber nicht in alkoh. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. —  *$\beta$ -Anthrachinonylschwefelanilid*, *N-Phenyl-S-[anthrachinonyl-2]-[thiohydroxylamin]*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus dem Schwefelchlorid in Chlf. oder Bzl. mit Anilin. Orangefarbene Nadeln aus Methylalkohol; F. 171°; ll. in Eg. und Bzl., weniger l. in A., wl. in Bzn. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — *[Anthrachinon-2-sulfensäure]-anhydrid*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{S})_2\text{O}$ . Beim Schütteln einer Chlf.-Lsg. des Schwefelchlorids mit W. Krystallwarzen aus Xylol; F. 260° (Zers.); swl. in Bzn. und A., wl. in Bzl., Chlf. und Eg., leichter l. in Xylol. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit kirschroter Farbe. — *Di- $\alpha$ -anthrachinonyldisulfid* (GATTERMANN, l. c.). Aus 1-Chloranthrachinon in sd. A. durch eine wss. Lsg. von Natriumdisulfid. —  *$\alpha$ -Anthrachinonylmercaptan* (I.) (Farbenfabr. vorm. FRIEDR. BAYER & Co., DRP. 205 699. 208 640; C. 1909. I. 1059. 1367). Aus dem Bisulfid in wss.-alkoh. Lsg. mit Traubenzucker und Natronlauge auf dem Wasserbade. Dunkelgelbe oder orangefarbene, prismenförmige Krystalle aus Eg.; F. 187°; zl. in Eg. u. A.; l. in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe; wird in feuchtem Zustande oder in Lsg. rasch zum Disulfid oxydiert. —  *$\alpha$ -Anthrachinonylschwefelamid*, *S-[Anthrachinonyl-1]-[thiohydroxylamin]*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_2$ . Aus  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelbromid in w. Chlf. mit alkoh. Ammoniak. Orangefarbene Nadeln aus Chlf.; färbt sich bei 215° heller; schm. nicht bis 300°; zl. in Chlf., A. und Aceton, weniger l.

in Bzl. Gibt beim Kochen mit Eg. das *Anthrachinon-1,9-thiazol* (V.), das mit Bromwasserstoff in Eg. ein rotes, leicht hydrolysierbares Hydrobromid liefert. — *α-Anthrachinonylschwefelanilid*, *N-Phenyl-S-[anthrachinonyl-1]-[thiohydroxylamin]*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus *α-Anthrachinonylschwefelbromid* und Anilin in sd. Bzl. Rote Nadeln aus Bzl.; F. 210°; zll. in Eg., Bzl., A.; weniger l. in Bzn. Gibt mit Bromwasserstoff in Eg. das *Anthrachinonylschwefelbromid*. Wird beim Kochen mit wss. Alkalien u. Natriumsulfid in Anilin u. Mercaptan gespalten. — *α-Anthrachinonyl-p-dimethylaminophenylsulfid*. Aus *α-Anthrachinonylschwefelbromid* und Dimethylanilin auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Xylol; F. 285°; zl. in Xylol; weniger l. in Bzl.; wl. in A. und Bzn. Wird weder von Alkalien, noch von Säuren gespalten. — *1-Anthrachinonyl-α-acetessigsäureäthylestersulfid*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus *α-Anthrachinonylschwefelbromid* in Chlf. mit Natriumacetessigester in absol. Ä. Gelbe Nadeln aus A.; F. 163°; zwl. in A., Bzl., Eg.; wl. in Bzn.; l. in k. verd. Natronlauge. — *Verb. C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S* (III.). Beim Kochen des eben beschriebenen Sulfids mit Eg. u. konz. Salzsäure. Gelbe Prismen; F. 175°; ll. in Chlf. und Bzl.; zl. in Eg. und A. — *Verb. C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>S* (IV.). Beim Erwärmen einer wss.-alkoh. Lsg. des Natriumsalzes des *α-Anthrachinonylmercaptans* mit einer alkoh. Lsg. des *p-Oxy-ω-chloracetophenons*. Goldglänzende Blättchen aus Eg.; F. 258°. Gibt ein rotes, in W. wl. Natriumsalz. — *α-Anthrachinonyl-p-nitrobenzylsulfid*,  $C_{21}H_{13}O_4NS$ . Aus der wss.-alkoh. Lsg. des *Anthrachinonylnatriummercaptids* mit einer h., alkoh. Lsg. des *p-Nitrobenzylchlorids*. Orangefarbene Blättchen aus Nitrobenzol; F. 243°; wl. in A., Eg., Bzl.; ll. in h. Nitrobenzol. Wird durch Eg. + konz. HCl, durch Eg. + HBr oder durch k., konz.  $H_2SO_4$  nicht verändert. — *α-Anthrachinonyl-o-nitrobenzylsulfid*,  $C_{21}H_{13}O_4NS$ . Wie die eben beschriebene *Verb.* mittels *o-Nitrobenzylchlorids*. Orangerote Nadeln; F. 251°; in Nitrobenzol, Xylol und Eg. etwas leichter l. als die *p-Nitroverb.* — *1-Anthrachinonyl-4-resorcylsulfid*,  $C_{20}H_{12}O_4S$ . Beim Kochen von *α-Anthrachinonylschwefelbromid* mit Resorcin in Eg. Grünliche, glänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystalleisessig; verliert bei etwa 130° unter Farbenänderung die Krystalleisessigsäure und schm. dann bei 232°. Orangefarbene Nadeln aus Bzl.; F. 232°; l. in wss. Soda und in verd. Natronlauge mit brauner Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bräunlichvioletter Farbe. — *1-Anthrachinonylphenylsulfid* (GATTERMANN, l. c.). Aus *α-Anthrachinonylschwefelchlorid* in sd. Bzl. mittels Aluminiumchlorids. — *1-Anthrachinonyläthylsulfowyd*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot S(O) \cdot C_2H_5$ . Aus dem Natriumsalz der *α-Anthrachinonsulfensäure* in alkoh.-wss. Lsg. mit Diäthylsulfat. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 180° (Zers.); zl. in A., leichter l. in Eg. und Bzl.; gibt mit Bromwasserstoff in Eg. das Äthyl-1-anthrachinonylsulfid. — *Äthylester der α-Anthrachinonsulfensäure*. Aus der entsprechenden Sulfensäure in absol.-alkoh. Suspension mit Diäthylsulfat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2170—81. 13/12. [21/10.] 1919. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Reilly und W. J. Hickinbottom, *Eine Untersuchung über n.-Butylsubstitution in Arylaminen*. Nachdem jetzt der *n.-Butylalkohol* in großen Mengen durch Gärung darstellbar geworden ist (vgl. Chem. Trade Journ. 65. 331; C. 1920. I. 112), kann an seine industrielle Verwertung für die Darst. von Farbstoffen und anderen organischen Verb. gedacht werden. Beim Erhitzen von *n.-Butylchlorid* mit *Anilin* unter Rückflußkühlung wird ein Gemisch von *Mono-* und *Dibutylanilin* erhalten. Aus dem *Mono-n.-butylanilin* wurde das *p-Nitrosoderivat* hergestellt, das bei der Reduktion das entsprechende *Phenylendiamin* gab. Aus dem ferner dargestellten *as.-Phenyl-n.-butylhydrazin* wurde das *Diphenyl-di-n.-butyltetrazon* erhalten, das beim Stehen mit wss. A. charakteristische Farbenänderungen zeigt. *Di-n.-butylanilin* gibt eine fl. *p-Nitrosoverb.*, die zahlreiche Additionsverb. mit Metallsalzen liefert. Reduktion des *p-Nitrosodi-n.-butylanilins* führt zum *p-Phenylendi-n.-butyl-diamin*, das identisch ist mit dem *Diamin*, das durch Reduktion der *Azoverb.* erhalten

wird, die durch Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure mit Di-n.-butylanilin in essigsaurer Lsg. entsteht. Ebenso wie die n.-Butylaniline wurden n.-Butyl-*o*- und -*p*-toluidin dargestellt. Hierbei wurde beobachtet, daß Di-n.-butyl-*o*-toluidin nicht durch Einw. von n.-Butylchlorid auf Mono-n.-butyl-*o*-toluidin entsteht, während p-Toluidin sowohl Mono- wie Dibutylsubstitutionsprodd. liefert. Mono-n.-butyltoluidin gibt bei der Nitrierung in Ggw. von überschüssiger Schwefelsäure 2-Nitro-n.-butyl-*p*-toluidin, das bei weiterer energischer Nitrierung 2,3,5-Trinitro-n.-butyl-*p*-tolylnitramin liefert. Bei der Nitrierung von n.-Butyl-*p*-toluidin entstehen nacheinander 3-Nitro-*p*-toluidin, 3,5-Dinitro-n.-butyl-*p*-toluidin u. das Nitroso- u. Nitraminderivat dieser Verb. Die Eliminierung der Nitroso- u. Nitramingruppe gelingt durch Einw. von sd. Alkoholen und im Sonnenlicht.

Vff. untersuchten ferner die B. von n-Butylarylaminen durch Kondensation des Alkohols mit dem Amin in Ggw. von HCl oder anderen Kondensationsmitteln. Es ergab sich, daß bei 200° merkliche Mengen eines primärenamins gebildet werden, das als 4-Amino-n.-butylbenzol identifiziert wurde. Wahrscheinlich gibt Isobutylanilin beim Erhitzen mit HCl im zugeschmolzenen Rohr 4-Aminotertiärbutylbenzol. Sekundärbutylanilin liefert 4-Aminossekundärbutylbenzol. Bei verschiedenen Substanzen mit einer n.-Butylgruppe am Aminstickstoff unterscheidet sich die Farbe der Verb. von der des entsprechenden Methyl- oder Äthylderivats; dasselbe gilt für verschiedene von den Vff. hergestellte, n.-Butylgruppen enthaltende Farbstoffe. (Chem. Trade Journ. 65. 390. 11/10. 1919.)

BUGGE.

Hermann Leuchs und Walter Hintze, *Übergang der Methylammoniumsalze aus Brucin und Apomethylbrucin in Chinone.* (Über Strychnosalkaloide. XXVII.) (26. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1583; C. 1919. III. 1061.) Das durch Anlagerung von Dimethylsulfat an Brucin entstehende quartäre Salz liefert wie Brucin bei 0° mit HNO<sub>3</sub> ein rotes Chinon, aus dessen mit SO<sub>2</sub> behandelter Lsg. das entsprechende Hydrochinon teils an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, teils an HNO<sub>3</sub> gebunden auskristallisiert; aus dem Gemisch wurde das reine Chlorid, Bisapomethylbrucinchloromethylat, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)Cl + H<sub>2</sub>O, durch Erwärmen mit 12-n. HCl u. Verdünnen mit W. gewonnen. Das saure Sulfat scheint die Formel C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>4</sub>H zu besitzen; das überschüssige W. dient wahrscheinlich zur Öffnung der Säureamidgruppe, beim Umlösen aus 12 n. HCl entsteht jedoch wieder das wasserärmere Chlorid. Aus dem Hydrochinon wird das Chinon durch Einw. von CrO<sub>3</sub> in HCl als Doppelverb. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zurückgewonnen, die analog zusammengesetzt ist wie die Verb. aus Bisapomethylbrucin selbst (LEUCHS, ANDERSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2145; C. 1911. II. 962). Das Monoxim des Chinons entsteht als gelbes Dichlorid, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl·HCl, beim Erhitzen des Hydrochinons mit NH<sub>3</sub>O in HCl. Das Dichlorid wird durch Trocknen bei 130° und Lösen in W. oder besser durch Zugabe von 1 Mol. Lauge in das rote Monochlorid des Oximhydrats, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl·H<sub>2</sub>O, übergeführt, das mit Säure wieder das Dielilid liefert. Das aus dem Dichlorid durch k. HNO<sub>3</sub> erhaltene gelbe Dinitrat, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·HNO<sub>3</sub>, wird durch k. W. zu dem roten Mononitrat des Oximhydrats, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O, hydrolysiert, das auf Zusatz von Säure wieder in das gelbe Dinitrat übergeht. Die abgespaltene Säure ist vermutlich an die Ketogruppe des Chinonoxims angelagert gewesen. Durch Hydrolyse von :C(OH)ONO<sub>2</sub> oder :C:O <math>\overset{H}{\underset{NO\_2}{\curvearrowright}}</math> würde dann zunächst ein Hydrat entstehen, das durch Umlagerung unter Farbänderung in eine Pseudobase übergehen könnte. Aus dem Dichlorid läßt sich durch 2 Mol. Lauge alles Cl als HCl abspalten, indem, vielleicht unter Beteiligung der Oximgruppe oder des angelagerten W., ein rotes Betain C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> entsteht. Das gelbe Dinitrat des Oxims wird durch h. HNO<sub>3</sub> in das Nitrat C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub> verwandelt, das einfacher durch Oxydation des Oxims des Methylkathelins gewonnen werden kann (vgl.

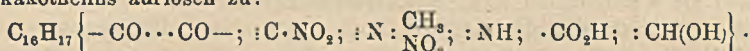
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2206; folg. Ref.) Bisapomethylbrucinchlormethylat gibt auf dem Wege über das Chbinon schon bei 50–60° mit 5-n. HNO<sub>3</sub> Methylkakothelin, während mit konz. Säure bei 0° nur Chinonbildung ohne Nitrierung eintritt.

*Hydrochinon aus Brucindimethylsulfat.* Nitrat. C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Prismen L. in h. W. 1:4, swl. in k. 2-n. HNO<sub>3</sub>. — *Chlormethylat des Bisapomethylbrucins.* C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl + H<sub>2</sub>O. Doppelpyramiden, l. bei 100° in ca. 8 Tln. W. Bei langsamem Abkühlen und Ansäuern fallen sechsseitige Blättchen aus; bei sofortiger starker Kühlung erhält man ein Gemisch beider Formen, in dem die Pyramiden allmählich in die Blättchen übergehen. Geringe Mengen HNO<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub>O·HCl beschleunigen, SO<sub>2</sub> verzögert den Übergang. Die Doppelpyramiden lösen sich schon in weniger als 4 Raumteilen 12 n. HCl, woraus sich aber alsbald  $\frac{4}{5}$  an Blättchen abscheiden. Das Chlorid löst sich in 24 Raumteilen sd., 120 Raumteilen k. 5-n. Säure. Wl. in absol. A., zll. in CH<sub>3</sub>OH, aus dem sich schwerer l. Prismen mit 2 H<sub>2</sub>O abscheiden.  $[\alpha]_D^{17} = +6,54^\circ$  in 2,15%ig. wss. Lsg. — *Saures Methylsulfat des Bisapomethylbrucinhydrats,* C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>·HSO<sub>4</sub>. Dreiseitige Tafeln oder schief abgesechnittene Prismen; die das überschüssige Mol. W. selbst im Vakuum bei 140° nicht abgeben. Gibt nur in k., nicht in sd. Lsg. mit BaCl<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>. — *Chinon* C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Leuchtend rote, dreieckige Blättchen aus Aceton, swl. in organ. Mitteln und k. W., l. in 35–40 Tln. W. von 100°, ll. in verd. Säuren. — *Monoxim des Chinons,* C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl·HCl. Goldgelbe Prismen. Enthält je nach den Bedingungen entweder 4 Mol. W., wovon etwas durch weitere HCl ersetzt war, oder 2 Mol. W. Das Oxim ist in CH<sub>3</sub>OH sl., wl. in A., unl. in Aceton, zll. in 12-n. HCl, schwerer in 5-n. Säure. L. in W. mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz von Säure gelb wird. L. in Alkalien mit gelbroter Farbe. — *Chlorid des Oximhydrats,* C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl + 5 H<sub>2</sub>O. Rote Nadeln (aus h. W.). — *Nitrat des Monoxims,* C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>·(NO<sub>2</sub>)·HNO<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Gelbe Prismen. Löst sich in k. W. zunächst mit leicht roter Farbe, dann fällt das *Nitrat des Oximhydrats,* C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, aus. Rote Prismen; ll. in 30 Tln. h. W., scheidet sich bei 0° zu  $\frac{4}{5}$  als Prismen, Körner und Tafeln wieder ab. — *Betain* C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> + 7 H<sub>2</sub>O. Orangerote Prismen oder Nadeln; l. in W. mit gelbroter, in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. Scheidet sich aus W. auch in anderen, vermutlich wasserärmeren Formen ab. Die bei 130° getrocknete Substanz nimmt an der Luft 1 H<sub>2</sub>O wieder auf. — *Nitrat* C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub>. Aus dem salzsauren Oxim und 5 u. HNO<sub>3</sub> bei 80°. Orange-farbene Prismen und Tafeln aus W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2195–2204. 13/12. [29/10.] 1919. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

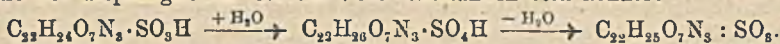
RICHTER.

Hermann Leuchs und Walter Hintze, *Über die Umwandlungen und die violette Farbreaktion des Methylkakothelins.* (Über Strychnosalkaloide. XXVIII.) (27. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2195; vorst. Ref.) Als Methylkakothelin wird das Nitrat bezeichnet, das sich vom Kakothelin dadurch ableitet, daß es statt H und NO<sub>2</sub> am tertiären N-Atom CH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> angelagert enthält. Es wurde früher (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1375; C. 1918. II. 900) als nitriertes und hydratisiertes Chinon aufgefaßt. Als Chinon haben die Vff. es nunmehr auch durch Überführung in das Semicarbazonnitrat, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>·NO<sub>2</sub>, u. das Phenylhydrazonnitrat, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>·NO<sub>2</sub>, gekennzeichnet. Daß das im Methylkakothelin enthaltene, angelagerte W. zur Öffnung der Säureamidgruppe des Brucins ·CO·N: gedient hat, geht aus folgendem hervor. Aus den Salzen des Semicarbazons wird durch 1 Mol. Lauge 1 Mol. Säure unter B. eines krystallisierten Betains C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub> abgespalten, das mit Säuren leicht die ursprünglichen Salze zurückbildet; ebenso liefert das Methylkakothelin selbst ein krystallisiertes Betain C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>. Das Semicarbazonnitrat gibt mit CH<sub>3</sub>OH und HCl einen Monomethylester C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>·Cl; beim Methylkakothelin wurden nur amorphe, alkoxyhaltige Prodd. erhalten. Da für das Vorliegen anderer saurer Gruppen nichts spricht,

kann hierdurch das Carboxyl als nachgewiesen gelten. Analog gibt das Chlorid des Monoxims ein Betain  $C_{22}H_{24}O_7N_4$ , das vermutlich kein Oxim- oder Phenolbetain ist, da es einen Monomethylester  $C_{23}H_{27}O_7N_4 \cdot Cl$  u. einen Monoäthylester  $C_{24}H_{30}O_7N_4 \cdot Cl$  liefert. Beim Erhitzen des Oxims mit n.  $HNO_3$  wird seine Nitrosophenolgruppe zur Nitrophenolgruppe oxydiert; das entstandene „Dinitrophenol“,  $C_{22}H_{25}O_8N_4 \cdot NO_2$ , liefert mit Lauge ein krystallisiertes Betain, für dessen B. außer dem Carboxyl auch noch die Phenol- oder Isonitrogruppe in Betracht zu ziehen ist. Die Salze des Dinitrophenols werden durch  $Sn + HCl$  zu einem „Diaminophenol“ reduziert, das weniger glatt auch aus dem Nitrochinonmonoxim gewonnen werden kann, u. dessen Salze stark reduzierend wirken. Nach allen diesen Rkk. läßt sich die Formel des Methylkathelins auflösen zu:



Von den violetten Verb., die bei der Farbrk. mit  $SnCl_2$  oder  $SO_2$  entstehen, war bisher nur die den Sulfitrest enthaltende untersucht worden. Verb. mit anderen Säureresten werden durch Behandlung des Methylkathelins und anderer solcher Salze mit  $SO_2$  in Ggw. der freien Mineralsäuren erhalten. So entsteht aus Methylkathelin das um 2 H-Atome reichere dunkelviolette Hydrochinon  $C_{22}H_{26}O_{10}N_4$ , das durch  $HNO_3$  wieder zu dem ursprünglichen Chinon oxydiert wird. Ebenso verhält sich das Chlorid, mit dem Unterschied, daß die Rückoxydation mit  $FeCl_2$  ausgeführt werden mußte. Daß auch bei dem sauren Sulfat die Rk. in der gleichen Weise verläuft, ist ein Beweis dafür, daß nicht etwa das farblose Sulfit (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1384; C. 1918. II. 900) die Reduktion des Chinons unter Übergang in ein saures Sulfat bewirkt, aus dem dann durch Abspaltung von W. eine der ursprünglichen isomere Verb. entstanden sein könnte:



Es ist daher unklar, in welcher Weise der Rest der schwefeligen Säure die Oxydierbarkeit der H-liefernden Gruppe erhöht, und es ist nicht sicher, daß diese die Alkoholgruppe des Brucins ist. Die anscheinend komplex gebundenen Reste der Mineralsäuren sind für das Auftreten der violetten Farbe nicht erforderlich, da bei der Abspaltung mit Alkali ein tiefviolettes Betain  $C_{22}H_{25}O_7N_4$  entsteht; ein etwaiger besonderer Einfluß von Säureresten auf das Auftreten der Farbe kann dann jedenfalls auch vom Carboxyl des Nitrochinons übernommen werden. Durch Kochen des violetten Hydrochinonchlorids mit Acetanhydrid und Na-Acetat resultiert ein gelbes Prod., aus dem durch Erwärmen mit  $KHCO_3$  ein rotgelbes Betainanhydrid  $C_{22}H_{23}O_8N_4$  gewonnen wurde, das kein Acetyl enthält und leicht wieder  $HCl$  oder  $HNO_3$  anlagert; da eine acetylierte NH-Gruppe nicht vorhanden ist, hat wahrscheinlich das Carboxyl mit NH reagiert, u. der quartäre Stickstoff ein Phenolbetain gebildet. Auffällig ist das Verschwinden der violetten Farbe u. die fehlende Bindung der zweiten Phenolgruppe an Acetyl, das aber durch  $KHCO_3$  wieder abgespalten worden sein könnte. Durch Reduktion des Betainanhydrids  $C_{22}H_{23}O_8N_4$  mit  $Sn + HCl$  wurde das gleiche Aminhydrochinon erhalten, das auch durch Reduktion des Methylkathelins entstanden war und jetzt die Formel  $C_{22}H_{26}O_8N_4 \cdot Cl \cdot HCl + 2H_2O$  erhält. Die Zus. der Hydrochloride desamins wechselt schon beim Erhitzen mit Alkoholen stark; das Anhydrid des Aminhydrochinons scheint nur in salzsaurer Lsg. zu bestehen und daraus auszufallen, während sonst chemische Bindung von W. stattfindet.

*Semicarbazon aus dem Methylnitrat des „Nitrochinons“,  $C_{22}H_{27}O_7N_6 \cdot NO_2 + 3H_2O$ .* Schwefelgelbe, weißförmige Krystalle aus  $HNO_3$ -haltigem W. — *Semicarbazon aus dem Chlormethylat,  $C_{23}H_{27}O_7N_6Cl + 1,5H_2O$ .* Hellgelbe Nadeln, sll. in k. W. — *Betain aus dem Semicarbazonchlormethylat,  $C_{23}H_{29}O_7N_6 + aq$ .* Durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol. 0,1-n. Alkali. Weniger gut durch Behandlung der



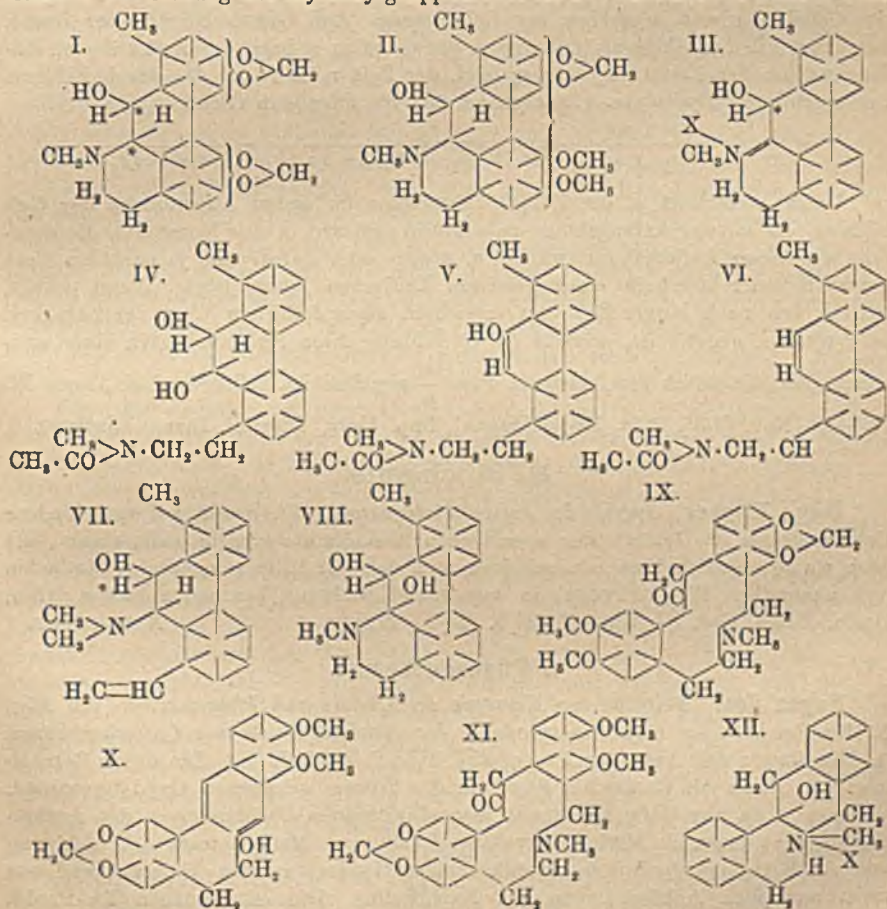
wss. Lsg. mit einem geringen Überschuß  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; dieses löst sich zunächst tiefrot; sobald alles Cl gefällt ist, färbt sich die hellgelbe Lsg. bleibend tiefrot, worauf man mit n. HCl auf Hellgelb zurücktitriert u. das Filtrat nach dem Erwärmen mit Tierkohle in der Wärme mit A. bis zur bleibenden Trübung versetzt. Gelbe Nadeln und Prismen, die sich beim Waschen mit A., wohl durch Verlust von W., rot färben, da auch beim Kochen mit A. und Trocknen bei  $100^\circ$  Dunkelfärbung eintritt; Zusatz von W. färbte wieder gelb. Verliert bei  $100^\circ$  16,24%, nimmt an der Luft 10,3% wieder auf. Die wss., gelbe Lsg. reagiert auf Lackmus neutral. — *Methylester des Semicarbazonchloromethylats*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_6\text{Cl} + 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem wasserhaltigen Nitrat durch  $\text{CH}_3\text{OH}$  und HCl-Gas. Hellgelbe Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Ll. in W., schwerer in k., leichter in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , unl. in Ä. u. Aceton. — *Phenylhydrazon aus dem „Nitrochinon“*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_6\cdot\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Braunrote, schiefl. abgeschnittene Prismen aus  $\text{HNO}_3$ -haltigem W. L. in  $\text{NH}_3$  und Laugen mit rotvioletter Farbe; mit starker KOH entsteht ein rotvioletter, krystallinischer Nd. Mit 1 Mol. NaOH entsteht offenbar das Betain als amorpher Nd., der mit  $\text{HNO}_3$  wieder das Nitrat bildet. — *Betain aus dem Methylnitrat des Nitrochinons (der Kakothelinbase)*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3$ . Durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol. Lauge u. Zusatz von Aceton. Hellbraune Prismen. L. in 100–105 Tln. W. von  $100^\circ$ , fällt jedoch erst beim Einengen u. Füllen mit Aceton wieder aus. — *Bctain aus dem „Nitrochinonmonoximchloromethylat“*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . In sd. W. mit der berechneten Menge  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder durch Erwärmen der Oximsalze mit 1 Mol. 0,1-n. Lauge. Gelbe Nadeln. L. in 40–45 Tln. W. von  $100^\circ$ . — *Methylester des Nitrochinonmonoximchloromethylats*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ -Gas. Grünlich- oder bräunlichgelbe Nadeln. Ll. in W.; swl. in absol. A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; l. in 35–40 Raumteilen h. 90%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , daraus durch Ä. fällbar. — *Äthylester des Nitrochinonmonoximchloromethylats*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle aus h. absol. A. Sll. in W., wl. in k., ll. in h. A. Wurde häufig amorph erhalten. — *Methylnitrat des Nitrochinonmonoxims*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_4\cdot\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Chlormethylat des Oxims durch Kochen mit W. und  $\text{KNO}_3$ . Gelbe Nadeln. — „*Dinitrophenol*“  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_4\cdot\text{NO}_2$ . Aus dem Chlormethylat des Oxims u. n.  $\text{HNO}_3$  bei  $100^\circ$ . Zinnoberrote Prismen. L. in 60 Tln. W. von  $100^\circ$  mit gelbroter Farbe; fällt beim Ansäuern bei  $0^\circ$  zu 95% wieder aus. L. in verd. Alkalien mit gelbroter, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit tief carminroter Farbe ohne Gasentw.  $\text{SO}_2$  gibt keine Farbrk. — *Chlormethylat des Dinitrophenols*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Nitrat und 12-n. HCl bei  $100^\circ$ . Orangerote Stäbchen und Nadeln aus h. W. — *Betain aus den Dinitrophenolsalzen*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln und Prismen aus h. W. L. in h. W. 1:1100–1200. — „*Diaminophenol*“ Aus dem Dinitrophenol- oder Oximsalz mit 12-n. HCl und Sn anfangs bei  $30\text{--}40^\circ$ , dann bei  $100^\circ$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}\cdot 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Farblose, rechtwinklige Blättchen aus 20%ig. HCl + A. Verliert schon bei  $78^\circ$  HCl.  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}\cdot\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Stern- u. bündelförmig vereinigte farblose Prismen aus 3 Tln. W. + 10 Tln. A. Wird bei  $60\text{--}70^\circ$  wasserfrei, spaltet bei höherer Temp. HCl ab. Beide Salze sind in W. und 5-n. HCl sll., etwas schwerer in 12-n. HCl, swl. in absol. A. Die wss. Lsg. ist durch Oxydation schwärzlichviolett gefärbt, die saure ist etwas heller. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. stark. — *Methylnitrat der Kakothelinbase*. Entsteht besser als durch Kochen durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen der bei  $0\text{--}10^\circ$  aus 76 g Brucindimethylsulfat und 380 ccm 5-n.  $\text{HNO}_3$  hergestellten roten Lsg. auf  $50\text{--}60^\circ$ ; die beginnende Krystallisation wird durch Zugabe von 760 ccm W. und Kühlen vervollständigt. Ausbeute 68% der Theorie. — *Methylnitrat des Hydrochinons aus der Kakothelinbase*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_4 + \text{aq}$ . Aus der Mutterlauge des Methylkakothelins durch Behandlung mit  $\text{SO}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die h. Lsg. der reinen Verb. in 50 Raumteilen n.  $\text{HNO}_3$ . Ausbeute 90–95%. Stäbchen und Nadeln, bisweilen auch Blättchen aus

70 Tln. h.,  $\text{SO}_2$ -haltigem W. durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  bis zur Normalität in der Kälte. L. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit brauner Farbe unter Oxydation durch die freier werdende  $\text{HNO}_3$ . Wird durch 5-n.  $\text{HNO}_3$  bei  $100^\circ$  wieder zu  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$  zurückoxydiert. — *Chlormethylat der Kakothelinbase*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Nitrat durch k. 12-n.  $\text{HCl}$  oder durch Kochen mit  $\text{NaCl}$  u. W. Gelbe, dreieckige Täfelchen aus  $\text{HCl}$ -haltigem W. L. in W. bei  $100^\circ$  1:15.  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +143,6^\circ/\text{d}$  in  $2,12^\circ/\text{g}$ . wss. Lsg. — *Chlormethylat des Hydrochinons*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Violette Nadeln. Liefert beim Lösen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verwässern das violette Sulfat. — *Saures Methylsulfat der Kakothelinbase*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{HSO}_4$ . Aus dem violetten Hydrochinonmethylnitrat mit  $50^\circ/\text{g}$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  bei  $100^\circ$ . Wasserhaltige, vierseitige Blättchen und Tafeln neben Prismen. L. in 3–4 Tln. W. von  $100^\circ$  mit tief rotgelber Farbe, zll. in k. W.  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +129,5^\circ/\text{d}$  in  $1,67^\circ/\text{g}$ . wss. Lsg. — *Saures Methylsulfat des Hydrochinons*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{HSO}_4$ . Wasserhaltige, violette Prismen, die beim Erwärmen mit W. u.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  wieder das gelbe Methylsulfat des Chinons liefern. — *Violettes Betain des Hydrochinons*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem violetten Chlorid oder Nitrat und der berechneten Menge Lauge im Wasserstoffstrom. Schiefe, 4–5-seitige Blättchen, die lufttrocken bei  $100^\circ$   $11,7^\circ/\text{g}$  verlieren. L. in Laugen mit kornblumenblauer Farbe, die durch Oxydation schnell grüngelb wird, in  $\text{NH}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erst mit violetter, dann mit gelber Farbe. Auch beim Stehen mit W. an der Luft entsteht allmählich eine braungelbe Fl. — *Betainanhydrid*  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen des violetten Chlorids mit Acetanhydrid und Na-Acetat, Lösen der durch Ä. abgeschiedenen gelben M. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Erwärmen mit  $10^\circ/\text{g}$ .  $\text{KHCO}_3$ -Lsg. Rotgelbe Nadelbüschel. Swl. in k. W., unl. in organischen Mitteln. L. in ca. 200 Tln. h. W. Wl. in Soda mit rotgelber, in  $\text{NH}_3$  mit braunvioletter Farbe, unl. in k.  $\text{KHCO}_3$  Lsg. Ll. in Alkalien mit violetter Farbe, die beim Ansäuern gelb wird und mit Alkali zurückkehrt. Säuren u.  $\text{SO}_2$  lösen mit hellgelber Farbe. Beim Kochen mit starken Säuren tritt Violettfärbung auf. — *Chlorid aus dem Betainanhydrid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rotgelbe, sechseckige Tafeln. — *Nitrat aus dem Betainanhydrid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_3 \cdot \text{NO}_3$ . Gelbe, sechseckige Tafeln. Wird durch  $\text{SO}_2$  nicht verändert. L. in Alkali mit rotvioletter Farbe, zunächst unter B. des Betains. — *Aminohydrochinon*  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Betainanhydrid mit 5-n.  $\text{HCl}$  und Sn. Fast farblose, drei- oder sechseckige oder trapezoide Tafeln. Geht mit A. in die früher beschriebenen Nadeln  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  über (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1383; C. 1918. II. 900), die bei  $100^\circ$  unter 20 mm  $\text{HCl}$  verlieren. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft 2 Mol. W. wieder auf und enthält ungefähr halb soviel Cl wie das ursprüngliche lufttrockene  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Lösen in wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$  und längerem Kochen nach Zugabe von A. oder auch durch rasches Eindampfen der methylalkoh. Lsg. gingen das ursprüngliche Salz und die Nadeln in farblose, rechteckige oder quadratische Tafeln der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  über, die unter 20 mm bei  $100^\circ$  konstant blieben; sie konnten durch Lösen in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und kurzes Erwärmen nach Zugabe von A. wieder in die Nadeln übergeführt werden. Das Gelingen der Vers. hängt jedoch von Zufällen ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2204–24. 13/12. [29/10.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

**J. Gadamer**, *Zur Kenntnis der Chelidoniumalkaloide. Vorläufige Mitteilung.* Die Chelidoniumalkaloide, *Chelidonin* und  $\alpha$ -*Homochelidonin* erweisen sich nach dem Verhalten bei der Oxydation mit Mercuriacetat und beim Hofmannschen Abbau als nahe verwandt, indem  $\alpha$ -Homochelidonin sich von dem Chelidonin ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ ) nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle einer Dioxymethylen-gruppe zwei Methoxygruppen entsprechend den Formeln I. und III. vorhanden sind. Die Formel des  $\alpha$ -Homochelidonins ist demnach in  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$  umzuändern. Chelidonin u.  $\alpha$ -Homochelidonin gehen unter dem Einfluß von Mercuriacetat unter

Abgabe zweier Wasserstoffatome in intensiv gelbrote Salze von quartären, schon durch  $\text{NH}_3$  zu ungefärbten Carbinolbasen umgewandelten Didehydrobasen über, deren eingeführte Doppelbindung nach der Steigerung der optischen Aktivität in unmittelbarer Nähe eines bestehenden bleibenden asymmetrischen C-Atoms anzunehmen ist. Das mit dem Chelidonin im optischen Verhalten übereinstimmende  $\alpha$ -Homochelidonin enthält außer den beiden Methoxygruppen eine Dioxymethylen-, eine Methylimid- und eine alkoh. Hydroxylgruppe und wird durch Essigsäureanhydrid bei mäßiger Wärme am Sauerstoff unter Erhaltung der optischen Aktivität, bei Siedehitze fast ausschließlich am Stickstoff unter Austritt von W., Ringsprengung und B. eines optisch inaktiven N-Acetylderivats acetyliert. Da die O Acetylverb. durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid nicht in das N-Acetylderivat überführt werden kann, dürfte die Ringsprengung bei Acetylierung in der Siedehitze zunächst zu einem Körper der Formel IV., weiter durch Wasserabspaltung über V. durch Autooxydation und Autoreduktion zu einem Körper der Formel VI. führen. Der noch nicht völlig durchgeführte HOFMANNsche Abbau ergibt unter Erhaltung der mit \* bezeichneten asymmetrischen C-Atome eine Methinbase der wahrscheinlichen Formel VII. und die Aufarbeitung des Didehydrochelidonins anscheinend unter Autooxydation und -reduktion eine freie Carbinolbase von der hinsichtlich der Stellung der Hydroxylgruppen sich an IV. anlehnenden Formel VIII.



Die Stellung der Methylgruppe ist gemäß dem ähnlichen Aufbau der Alkaloide der Protopingruppe angenommen.

Das zur Protopingruppe gehörige  $\beta$ -Homochelidonin wird wie das isomere Kryptopin, dessen nahe Beziehungen zu dem Berberiniumhydroxyd (X.) in der Formulierung IX. zum Ausdruck gelangen, durch 4 Moleküle Mercuriacetat zu einem in h. W. mit schwach alkal. Rk. II. Reaktionsprodukt oxydiert. Hiernach führt die Annahme, daß  $\beta$ -Homochelidonin von dem Kryptopin nur durch die relative Stellung der Dioxymethylen- u. der beiden Methoxylgruppen unterschieden sei, für das  $\beta$ -Homochelidonin zu der Formulierung XI., deren Wahrscheinlichkeit 1. durch die Überführung mittels  $\text{POCl}_3$  in das mit dem Dihydroberberinmethochlorid identische Iso- $\beta$ -homochelidonin und 2. durch die Reduktion zu Dihydro- $\beta$ -homochelidonin und die Überführung des letzten in das mit dem Tetrahydroberberinmethochlorid übereinstimmende Chlorid der Isoverb. mittels  $\text{POCl}_3$  gestützt ist. Das im pflanzlichen Organismus befremdende Entstehen eines Zehnerringes läßt sich durch eine Formulierung der allein in den Pflanzen gebildeten Salze entsprechend der Formel XII. befriedigend erklären. Der Name  $\beta$ -Homochelidonin ist zweckmäßig in Allokryptopin abzuändern. (Arch. der Pharm. 257. 298—303. 4/10. 1919. Pharm. chem. Inst. der Univ. Marburg.) MANZ.

Rinnosuke Shōji, Studien über die Gerinnung. I. Über die Geschwindigkeit der Gelbildung und Hydrolyse des Gelatinesols. Auf Grund eingehender Bestat. berechnet Vf. die Zähigkeitsänderungen der Gelatine  $\eta$  bzgl. der Zeit  $t$  in den Anfangsstadien der Erstarrung und  $\eta_i$  bzgl. der Zeit  $\tau$  im Laufe der durch Erhitzen herbeigeführten Hydrolyse. Es ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\eta - \eta_i = \frac{\mu t}{1 + \frac{\mu}{\lambda} t} \quad \text{und} \quad 2k\tau = \frac{1}{(\eta_i^\circ - \eta_{i\infty})^2} - \frac{1}{(\eta_i^\circ - \eta_{i\infty})^2}$$

Darin bezeichnet  $\mu$  die Zähigkeitszunahme im ersten Augenblicke der Gelbildung, die mit der Anfangskonz. an  $\alpha$ -Glutin zunimmt,  $\lambda$  eine Konstante, die ebenfalls mit dieser Anfangskonz. wächst u. positiv oder negativ ist, je nachdem diese unterhalb oder oberhalb einer gewissen kritischen Konz. liegt. Wenn positiv, stellt  $\lambda$  den nach langer Zeit erst erreichten asymptotischen Wert der Zähigkeit dar; wenn  $\lambda$  negativ ist, erreicht die Gelbildung ihren Endpunkt nach einer endlichen Zeit, die durch den Ausdruck  $t = \frac{\lambda}{\mu}$  gegeben ist. (Biochemical Journ. 13. 227—38. Nov. [4/6.] 1919. Kyoto [Japan], Imp. Univ., Physiol. Inst.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

Hugo Fischer, Spezifische Assimilationsenergie. Vf. macht auf verschiedene Erscheinungen im Gebiete der spezifischen Assimilationsenergie aufmerksam, die noch wenig gewürdigt zu sein scheinen und sich mit Hilfe neuzeitlicher Methoden (vgl. namentlich WILLSTÄTTER) in mancherlei Richtung bearbeiten lassen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 37. 280—85. 28/9. [14/7.] 1919.) RAMMSTEDT.

## I. Pflanzenchemie.

Eugen Seel, Beiträge zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie der Aloe. 2. Mitteilung. Über Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Caroscher Säure. (1. Mitteilung: vgl. Arch. der Pharm. 257. 212; C. 1920. I. 36.) Die durch Behandlung von Aloin mit CAROSCHER SÄURE in der Wärme erhaltenen Oxydationsprodd. bestehen etwa zur Hälfte aus meist krystallisierbaren Abkömmlingen des Anthrachinons, von denen ein Methyltrioxyanthrachinon, zwei Methyltetraoxyanthrachinone und ein Methyltetrahydrotrioxyanthrachinon isoliert werden konnten, und aus meist amorphen Abkömmlingen des Naphthalins. Die entstandenen Rk.-Prodd.

lassen sich, abgesehen von den in W. l. Oxydationsprodd., welche nach dem Ergebnis der Bromierung ein Gemenge zweier nicht isolierter Substanzen darstellen, trennen durch aufeinanderfolgende Extraktion in 1. die in Chlf. oder Ä. l. kristallisierenden hell- bis dunkelroten Verb., die sich neben wenig des schon bekannten Methyltrioxyanthrachinons vom F. 223—224° zur Hauptsache aus zwei isomeren Methyltetraoxyanthrachinonen vom F. 185—190° u. 232—234° und einigen schwer faßbaren hydrierten Methyltri- und -tetraoxyanthrachinonen, wohl Zwischenprodd. zwischen Aloin und reinen Anthrachinonen, zusammensetzen, 2. die in hochprozentigem (90—96%ig.) A. l., in W. unl. und 3. die in verd. A. l. roten bis rotbraunen Prodd., die sich beide nach ihrer mangelnden Krystallisationsfähigkeit als den bei der Einw. von Alkalipersulfat auf Aloin entstehenden Puraloinen ähnliche Derivate des Naphthochinons darstellen, und 4. die in verd. A. unl. dunkelbraunen bis braunschwarzen, ebenfalls den Puraloinen ähnlichen Oxydationprodd., die sich zum geringen Teile durch längeres Kochen mit alkoh. Kalilauge in alkohollösl. hydrierte Methyltetraoxyanthrachinone überführen lassen. Aus dem *Aloetin* werden durch Behandlung mit CAROScher Säure im allgemeinen dieselben Oxydationsprodd. wie aus dem Aloin erhalten, wobei jedoch die Menge der Anthrachinonderivate (eines Methyltetraoxyanthrachinons) sehr hinter der Ausbeute an Naphthochinonderivaten zurückbleibt, wclch letztere vielleicht nicht vollständig mit den aus dem Aloin gewonnenen Verb. identisch sind. Auch hierdurch wird die Annahme gestützt, daß die Hauptmenge des Aloetins nicht aus Chrysaminsäure liefernden, bezw. solchen Substanzen besteht, in denen der Anthrachinonkern schon enthalten oder vorgebildet ist. Die Einwirkungsprodd. von CAROScher Säure auf das Rohharz bestehen neben geringen isolierten Mengen von Anthrachinonderivaten, die mit den aus Aloin und Aloetin analog hergestellten Verb. übereinstimmen, überwiegend aus Naphthochinonabkömmlingen, hinsichtlich deren eine Übereinstimmung nur mit den analog aus dem Aloetin erhaltenen in konz. A. ll. Körpern feststellbar ist. Die dem Reinharze, das nach seiner geringen Menge und seinem von dem der übrigen Aloebestandteile durchaus abweichenden Verhalten eine Verunreinigung des Aloesaftes zu sein scheint, beigemengten harzartigen, in k. W. unl. Anteile der Aloe dürften somit zum größten Teil aus verharztem (aber dem Aloetin noch ziemlich nahe stehenden) Aloetin neben sehr wenig verharztem Aloin bestehen. *Emodin* ist durch Monosulfopensäure nicht glatt in Methyltetraoxyanthrachinon überführbar.

Nach dem Ergebnis der pharmakologischen Prüfung wirkt *Methyltrioxyanthrachinon* (*Emodin*) in Dosen von 0,2—0,4 g, in 3-stünd. Intervallen verabreicht, als sicheres Abführmittel ohne Nebenerscheinungen, die zuweilen bei Ermäßigung der obigen Dosen beobachtet wurden. *Methyltetraoxyanthrachinon* (*Oxyemodin*) ist in etwas erhöhter Dosis, 0,5 g von gleicher Wrkg. wie Emodin und kann wie dieses auch subcutan verwendet werden.

Experimentelles, gemeinsam mit W. Scharf. Zur Oxydation von Aloin mit CAROScher Säure gibt man zu einer mit Eis verd. Lsg. von 200 g Kaliumpersulfat in 800 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Lsg. von 30 g Aloin in W., verdünnt mit W. auf etwa 2 l, erwärmt auf dem Wasserbad in 6—7 Stdn. auf 90°, läßt erkalten, verdünnt mit dem 4-fachen Vol. W., wäscht aus und trocknet bei 90°. Aus dem in Chlf. oder Ä. l. Anteil der Oxydationsprodd. werden durch Eg. ein in h. Eg. l. Teil, *Methyltetraoxyanthrachinon*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, vom F. 185—190°, rotes Pulver, unl. in W., Lg., wl. in Aceton, k. Eg., l. in A., Ä., Bzl, Toluol, CCl<sub>4</sub>, Chlf. (mit rötlich-gelber Fluoresenz), Alkalien (mit violettroter Farbe), konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mit rotvioletter Farbe), und ein isomeres *Methyltetraoxyanthrachinon* vom F. 232—234°, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, in Form von Krystallen aus Toluol erhalten. — *Methyltetraacetyltetraoxyanthrachinon*, C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>4</sub>, aus den obigen Methyltetraoxyanthrachinonen, Natriumacetat, Essigsäureanhydrid, kleine, gelbe Krystalle aus Chlf.-Lsg. durch Lg., oder

aus Acetonalkohol durch W., F. 196—198°, II in Ä., Essigester, Bzl., Chlf., Toluol, Aceton; durch Verseifung wird nur Methyltetraoxyanthrachinon vom F. 232—234° erhalten. — *Methyltetraabzoyltetraoxyanthrachinon*, aus Methyltetraoxyanthrachinon, Benzoylchlorid in Pyridin, ockerfarbenedes mikrokristallinisches Pulver vom F. 224 bis 225°, aus dem durch Umkristallisieren aus Eg. und Toluol ein gelbes, in k. Alkalien unl. Pulver der empirischen Zus.  $C_{15}H_{10}O_{10}$  vom F. 236—238° erhalten wird; unl. in W., A., Lg., l. in Bzl., Toluol, h. Eg., II. in Aceton, Chlf., sowie konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe. Durch Verseifung wird in jedem Falle unabhängig von dem Ausgangsprod. Methyltetraoxyanthrachinon vom F. 232—234° erhalten. Die durch Extraktion der mit Chlf. oder Ä. erschöpften Oxydationsprodd. mit 90—96%ig. A. und hinterher mit verd. A. gel. und durch Fällung der alkoh. Lsgg. mit W. gewonnenen amorphen roten bis rotbraunen Flocken sind nur in A., Eg., Phenol wl., schwärzen sich beim Erhitzen über 240° langsam unter allmählicher Zers.; ihre Zus. nähert sich der für Puraloin I angenommenen Formel. Aus dem in verd. A. unl. Rückstand wird durch Kochen mit starker alkoh. Lauge und Verdünnung mit W. ein rotbraunes Pulver, l. in Phenol, Pyridin, Eg., konz.  $H_2SO_4$  und Alkalien erhalten, dessen Zus. der Formel  $C_{15}H_{14}O_8 = \text{Methyltetrahydroxytetraoxyanthrachinon}$  nahe kommt. (Arch. der Pharm. 257. 229—54. 4/10. [13/3.] 1919. Techn. Hochschule Stuttgart)

MANZ.

**Eugen Seel**, *Beiträge zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie der Aloe*. 3. Mitteilung. *Über Oxydationsprodukte der Aloebestandteile mit Natriumsuperoxydhydrat*. (2. Mitteilung vgl. Arch. der Pharm. 257. 229; vorst. Ref.) Der erwartete Abbau der Aloebestandteile durch Natriumsuperoxyd in alkal. Lsg. zu Emodin erfolgt nur in geringem Umfange, während der größere Teil einschließlich des Zuckerrestes erst durch Persulfat angegriffen wird. Bei mäßigem Erwärmen wss. Lsgg. von *Aloin* unter allmählicher Zugabe von  $Na_2O_2$  und Abstumpfung des Alkalis mit verd. Säuren werden nur geringe Mengen *Emodin* neben wechselnden Mengen von, den Puraloinen nahestehenden, auch mittels der Bromsubstitutionsprodd. schwer faßbaren Nebenprodd. erhalten. Bei *Aloetin* beträgt die Ausbeute an Emodin nur 0,2—2,0%. Die etwas höhere Ausbeute an Emodin aus dem Rohharz läßt darauf schließen, daß die Anteile der Aloe, in denen der Anthrachinonkern enthalten oder vorgebildet ist, leichter verharzen u. dadurch wasserunlöslich werden als die übrigen Bestandteile der Aloe. Emodin selbst wird durch  $Na_2O_2$  nicht weiter angebaut; die Einw. von  $Na_2O_2$  kann jedoch zur Reinigung von Emodin und zur Trennung von Gemischen von Anthrachinonderivaten u. anderen durch die Einw. von CAROScher Säure auf Aloebestandteile gewonnener Verb. benutzt werden. (Arch. der Pharm. 257. 254—59. 4/10. [13/3.\*] 1919. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule Stuttgart.)

MANZ.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

**Hermann von Guttenberg**, *Untersuchungen über den Phototropismus der Pflanzen*. Vorläufige Mitteilung. I. Über die Abhängigkeit der phototropen Erscheinungen von der Größe der beleuchteten Fläche. Die Versuche wurden ausgeführt mit Koleoptilen von *Avena sativa*. Die Größe der beleuchteten Fläche ist von Einfluß auf das phototrope Verhalten der Koleoptilen; das Reizmengengesetz gilt auch für die Größe des beleuchteten Flächenstückes. Die Verdunklung der einen Hälfte läßt sich, bei gleicher Lichtintensität, durch doppelt solange Erhellung der unverdunkelten Hälfte ausgleichen. Durch entsprechend längere Beleuchtung der teilweise abgeblendeten Flanke gelingt es, die Wirkung einer kürzeren Beleuchtung der gegenüberliegenden, freien Seite zu kompensieren, so daß die Pflanze gerade bleibt; ferner, daß durch noch längere Beleuchtung der teilweise beschatteten Flanke die Krümmungen gegen diese zu stattfinden. Auch

hier ist also der Einfluß der Größe des beleuchteten Flächenstückes offensichtlich. Es kann angenommen werden, daß die phototropen Krümmungen aus dem Zusammenwirken aller Impulse resultieren, die von den gereizten lichtempfindlichen Elementen ausgehen.

II. Neue Versuche zur Frage nach der Art der Lichtperception. Zu diesen Verss. benutzte Vf. außer *Avena*-Koleoptilen, mit denen eine einwandfreie Entscheidung nicht herbeigeführt werden konnte, *Coleus*-Stengel, die sich wegen ihres quadratischen Querschnittes besser eigneten, u. durch die nachgewiesen wurde, daß die Pflanze die Strahlenrichtung nicht selbst percipiert, sondern durch Wahrnehmung von Intensitätsunterschieden zu den phototropen Krümmungen veranlaßt wird. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 37. 299—310. 28/9. [15/7.] 1919. Berlin, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

RAMMSTEDT.

Philipp Eisenberg, *Über Säureagglutination von Bakterien und über chemische Agglutination im allgemeinen*. III. Mitteilung. *Über die sogenannte chemische Agglutination*. (II. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 472; C. 1919. III. 1066.) Im Anschlusse an die Vorgänge der Säureflockung wurden auch andere chemische Agenzien in die Unters. einbezogen, hauptsächlich verschiedene Salze. Neutrale Alkali- u. Mg-Salze flocken die meisten Bakterienarten nicht aus, Ba- u. Sr-Salze nicht oder schwach, Ca-Salze stärker. Die Flockbarkeit der einzelnen Bakterienarten u. Stämme ist von großem Einfluß auf das Ergebnis, so daß stark flockbare sogar durch NaCl oder KNO<sub>3</sub> ausgeflockt werden können. Verschiedene Schwermetallsalze, A., Formaldehyd, Vesuvin, Safranin flocken Bakterien in mehr oder weniger intensiver Weise aus, z. T., wie Kalialaun, in sehr hohem Grade. — Unabhängig von der verschiedenen Flockungskraft der einzelnen Flockungsmittel zeigen die einzelnen Arten der Typhus-Coli-Ruhrgruppe eine Abstufung der Flockbarkeit, die ungefähr konstant ist und mit der bei Säureflockung beobachteten übereinstimmt, von Typhus zu Paratyphus zu Coli zu Ruhr abnehmend.

Das flockbare Substrat der Bakterien hält Vf. mit Wahrscheinlichkeit als Kolloidgemisch für ein Aggregat verschiedener Teilsubstrate, deren wechselnder Gehalt u. eventuelle Zustandsänderungen die nach Arten u. Stämmen variierende Flockbarkeit bedingen und die Eigentümlichkeiten der Rk. mit verschiedenen Flockungsmitteln erklären können. — Während das Substrat der spezifischen Serumagglutination ein durch Salze flockbarer Kolloidkomplex aus Bakteriensubstanz u. Serumsbstanz ist, besteht dasjenige der Säure-, bzw. chemischen Agglutination lediglich aus Bakteriensubstanz. So werden auch Säure- und Serumflockbarkeit durch verschiedene Eingriffe nicht immer gleichmäßig beeinflusst. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 561—81. 31/10. 1919. [Anfang Juli 1918.] Tarnów, K. u. K. bakteriell. Feldlab. Nr. 79.)

SPIEGEL.

H. P. Kaufmann, *Über die desinfizierende Wirkung der Benzoesäure*. I. Mitteilung. In Gemischen von Benzoesäurelsg. und Bakterienaufschwemmungen ließ eine Konz. von 0,05% Benzoesäure auf *Staphylokokken* in Traubenzucker-Pepton-Liebig-Nährlsg. bei Zimmertemp. in 7 Tagen keine deutliche Wrkg. erkennen. Bei 0,1% erfolgte völlige Abtötung in 5—6 Tagen, bei 0,2% in 2 Tagen, bei 0,25% schon in 24 Stdn. Wesentlich empfindlicher sind *Diphtheriebacillen* in Traubenzucker-Pferdefleischbrühe. Hier töten 0,15% Benzoesäure schon in 10 Stdn. und noch 0,05% in 5 Tagen. An Seidenfäden vorsichtig angetrocknete *Diphtheriebacillen* zeigten nach Einw. von Benzoesäurelsg. von 0,1% nach 1½ Stdn., von 0,3% schon nach 30 Min. bei 37° kein Wachstum mehr. Deutliche Schwächung des Wachstums war auch bei *Staphylokokken* in Nährlsg. schon bei 0,05% festzustellen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 581—90. 31/10. 1919. Jena, Hygien. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

H. P. Kaufmann, *Über die desinfizierende Wirkung der Benzoesäure*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 581; vorst. Ref.) In Verss. an Staphylokokken und Sporen des Bac. HOFFMANN, einer Erdbacillenart, an Seidenfäden angetrocknet, zeigte sich eine beträchtliche Erhöhung der Desinfektionskraft von Wasserdampf durch mitverdampfte Benzoesäure. Die baktericide Kraft der Dämpfe einer zum Sieden erhitzten 2,5%ig. Benzoesäure-lsg. ist derjenigen einer Carbonsäure-lsg. von gleicher Konz. ebenbürtig, obwohl das Phenol mit Wasserdämpfen sich viel leichter verflüchtigt. Selbst bei 37° mit Benzoesäure gesättigter Wasserdampf, in dem die Säure weder durch den Geruch, noch durch den Geschmack festgestellt werden kann, tötete Diphtheriebacillen an Seidenfäden stets in 12, Staphylokokken mit Sicherheit erst in 24 Stdn. Bei 32° ist die Wrkg. schwächer. Da bei Inhalationen wohl Dämpfe bis 60° in Frage kommen, wäre eine praktische Anwendung in dieser Form aussichtsvoll. In einem Versuchsapp., in dem die Testbakterien einem strömenden Gemisch von Luft und mit Benzoesäure beladenen Wasserdämpfen ausgesetzt wurden (Abb. im Original), wurden Staphylokokken bei 42° und 15 Min. in der Entw. gehemmt, bei 45° und 30 Min. abgetötet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 590—601. 31/10. 1919. Jena, Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

C. Neuberg und F. F. Nord, *Die phytochemische Reduktion der Ketone*. *Biochemische Darstellung optisch-aktiver sekundärer Alkohole*. Nach anfänglichen Mißerfolgen (vgl. NEUBERG und LEWITE, Biochem. Ztschr. 91. 257; C. 1919. I. 174) ist es doch in vielen Fällen gelungen, allerdings weit schwieriger, langsamer und unvollständiger, als bei den isomeren Aldehyden, sowohl aliphatische, wie aromatische Ketone durch gärende Hefe zu den entsprechenden sekundären Alkoholen zu reduzieren. Dazu sind stets beträchtliche Mengen Hefe erforderlich, meist 200 g und ebensoviel Zucker auf 10—15 g Keton u. nach Aufzehrung des Zuckers nochmaliger Zusatz der gleichen Mengen. Die Mischungen wurden zunächst bei Zimmer-temp. unter häufigem und kräftigem Umschütteln aufbewahrt, nach Abflauen der Gärung in einen Brutschrank von 37° gestellt. Es wurden erhalten aus *Methyläthylketon sek. n-Butylalkohol*, aus *Methyl-n-propylketon Methyl-n-propylcarbinol*, aus *Methyl-n-hexylketon sek. Octylalkohol* (Caprylalkohol), aus *Methylnonylketon Methylnonylcarbinol*, aus *Acetophenon Methylphenylcarbinol*. Die in nicht mehr als 10% Ausbeute entstehenden Alkohole waren stets optisch-aktiv, und zwar stets nur in einer optischen Form, wobei teilweise beträchtlich höhere Drehungswerte, als die bisher bekannten, erreicht wurden. Die Trennung von unverändertem Keton mußte in allen Fällen auf chemischem Wege bewirkt werden. Als Nebenprod. werden stets nicht unerhebliche Mengen *Acetaldehyd* erhalten, vielleicht das Oxydationsäquivalent für den Hydrierungsvorgang.

*d-sek.-Butylalkohol*,  $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ , Kp. 99—100°, D. 0,808,  $[\alpha]_D^{20} = +3,34^\circ$ . — *d-Methylpropylcarbinol*,  $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$ , Kp. 117 bis 119°, D. 0,810,  $[\alpha]_D^{20} = +6,3^\circ$ . — *d-Caprylalkohol*,  $C_8H_{18}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_{13}$ , Kp. 177—179°,  $\alpha_D^{16}$  im 1 dm-Rohr = +2,85°. — *d-Methylnonylcarbinol*,  $C_{11}H_{24}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_9H_{19}$ , Kp. 228—229°,  $\alpha_D^{16}$  im 1 dm-Rohr = +2,95°. — *l-Methylphenylcarbinol*,  $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , Kp. 202—204°,  $\alpha_D^{16}$  im 0,5 dm Rohr = -8,01°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2237—48. 13/12. [31/10.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

C. Neuberg und F. F. Nord, *Phytochemische Reduktion von Diketonen*. Die Reduktion durch gärende Hefe geht bei Diketonen noch leichter vor sich als bei den einfachen Ketonen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2237; vorst. Ref.) *Diacetyl* wird mit großer Leichtigkeit und ca. 35% Ausbeute in linksdrehendes 2,3-Butylen-glykol verwandelt, *Benzil* in der Hauptsache in *Benzoin*, vorwiegend die inaktive Form neben kleinen Mengen der linksdrehenden. Weitergehende Reduktion gelang



weder mit diesem, noch mit Benzil als Ausgangsmaterial. In beiden Fällen war wieder verstärkte Bildung von *Acetaldehyd* nachweisbar. — *l-Butylenglykol-2,3*,  $C_4H_{10}O_2 = CH_2 \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH_2$ , Kp. 181—182°,  $\alpha_D$  in 1 dm-Rohr =  $-2,4^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2248—54. 13/12. [31/10.] 1919. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exper. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

**Friedrich Schumann-Leclercq**, *Duodenalsaftuntersuchung bei Typhusrekonvaleszenten und Dauerausscheidern*. Bei Typhusrekonvaleszenten u. Dauerausscheidern wurde der nach einem Frühstück entnommene Duodenalsaft auf Typhusbacillen untersucht. In 17 Fällen enthielten Stuhl u. Gallen Bacillen, in 11 Fällen nur der Stuhl, in 4 Fällen nur die Galle, und in 13 Fällen wurden weder in der Galle, noch im Stuhl oder Urin Bacillen gefunden. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1074 bis 1075. 30/10. 1919. Wien, Kriegsspital II.) BORINSKI.

**Walther Schmid**, *Über Kontaktinfektionen mit Paratyphus B*. Bericht über eine 10 Fälle betreffende Hausepidemie von Paratyphus-B-Erkrankungen, bei der wahrscheinlich eine durch Nahrungsmittel infizierte Bacillenausscheiderin als die primäre Infektionsquelle auftrat, u. bei der sämtliche Erkrankungen durch Kontaktinfektion von Mensch zu Mensch entstanden sind. (Münch. med. Wchschr. 68. 1345—47. 21/11. 1919. Klagenfurt, Kärnter. Landesirrenanstalt.) BORINSKI.

**Hermann Schmitz**, *Bakteriologische Untersuchung von operativ entfernten Tonsillen*. Aus Unters. von 200 Tonsillen hält Vf. für erwiesen, daß diese nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch im tiefen Innern fast stets Krankheitskeime beherbergen, vor allem die gewöhnlichen Eitererreger u. unter diesen an erster Stelle Streptokokken, die häufig nur oder vorwiegend anaerob wachsen, daß sie also einen ständigen Infektionsherd bilden. Bemerkenswert ist der häufige Befund von *Bac. hastilis*, oft in großer Menge, stets in Gemeinschaft mit Staphylo- und Streptokokken und anderen Keimen, namentlich auch in Material von entzündlichen, mit Gangrän oder Fäulnis verbundenen Eiterungsprozessen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 538—40. 31/10. 1919. Bakteriolog. Unters.-Anstalt.) SPIEGEL.

**Ludwig Bitter**, *Über Botulismus*. Beschreibung von 3 Vergiftungen durch den *Bacillus Botulinus*, von denen die erste eine, die zweite vier und die dritte drei Personen betraf. Veranlassung der ersten und dritten Vergiftung waren sauer eingelegte (marinierte) Heringe, die zweite war durch Schinken bedingt. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1300—2. 20/11. 1919. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**V. Galippe**, *Widerstandsfähigkeit der intracellulären Bestandteile gegenüber gewissen chemischen Substanzen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 348; C. 1919. III. 169.) Wie gegen hohe Temp., sind die natürlichen Mikrozymen der tierischen Zellen auch gegen chemische Einflüsse recht widerstandsfähig. Weder Glycerin, noch A. oder Chlf. töten sie ab, ebensowenig längere aseptische Aufbewahrung. Alle diese Einflüsse können nur eine Abschwächung oder zeitweilige Aufhebung der Aktivität bewirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 515—18. 15/9. [8/9.\*] 1919.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

**Maurice Herlant**, *Neue Untersuchungen über die hindernde Wirkung von Molluskensamen auf die Befruchtung des Seeigelees*. In Betätigung einer Beobachtung von GODLEWSKI (Arch. f. Entwicklungsmech. 33), daß Beimengung der Samen von *Chaetopterus* oder *Dentalium* zu den Samen von *Paracentrotus lividus* die Befruchtungsfähigkeit des letzten nach kurzer Berührung hemmt, konnte Vf. schon früher (Anat. Anz. 42) sie auf die Samen einer ganzen Reihe von Mollusken erweitern. Es konnte ferner jetzt bei Verss. mit *Mytilus* festgestellt werden, daß diese Wrkg. auf einer Agglutination beruht, bedingt durch Kombination einer in den Samen von *Mytilus* enthaltenen thermostabilen Substanz mit einer schon durch

Erhitzen auf 60° zerstöbaren in Paracentrotussamen. Die zweite findet sich auch in Sabellariasamen, so daß durch diese die Hemmungswrkg. der Mytilussamen aufgehoben werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 519—20. 15/9. [1/9.\*] 1919.)

SPIEGEL.

H. Thoms und Franz Müller, *Über die Verwendung gehärteten Walfischfettes in der Nahrungsmittelindustrie*. Die Unterss. der Vf., insbesondere die Ergebnisse eines von Müller ausgeführten Stoffwechselfers. am Menschen zeigen, daß ein bei etwa 37° schmelzender gehärteter Walfischtran vom Menschen genau so gut wie Butterfett verwertet wird. Vorausgesetzt, daß in dem betreffenden Fette keine die Gesundheit schädigenden Bestandteile vorhanden sind, dürfte gegen die Verwendung der aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure bestehenden Fette vom F. 36—37° nichts einzuwenden sein. Die Ergebnisse des Stoffwechselfers. werden in Tabellen zusammengefaßt gegeben (vgl. Vf., Arch. f. Hyg. 84. 54; C. 1915. I. 1273). (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 38. 194—98. 15/10. [8/8.] 1919. Berlin.)

RÜHLE.

Rosamund Evelyn Barnes und Eleanor Margaret Hume, *Der relative antiskorbutische Wert von frischer, trockener und erhitzter Kuhmilch*. (Vgl. CHICK, HUME u. SKELTON, Biochemical Journ. 12. 131; C. 1918. II. 977.) Bei Ersatz der Rohmilch in der Ernährung junger Meerschweinchen durch Trockenmilch in gleichwertigen Mengen konnte nach Verss. von BARNES das Auftreten von Skorbut nicht verhindert werden. Dabei war das Alter der Trockenmilch ohne Bedeutung. Ähnliches fand HUME bei Affen. Hier konnte frische Milch bei jungen Tieren von 2 bis 3 kg Gewicht noch nicht in Mengen von 50—75 ccm, wohl aber in solchen von 100—150 ccm täglich den Skorbut verhindern, während von Trockenmilch hierzu wenigstens die 250—350 ccm entsprechende Menge erforderlich war. Skorbut, der sich bei Darreichung von Trockenmilch entwickelt hatte, konnte in mehreren Fällen beseitigt werden, als diese durch die entsprechende oder sogar durch eine geringere Menge Frischmilch ersetzt wurde. Übrigens zeigte sich bei diesen Verss. ein höherer antiskorbutischer Wert der sommerlichen als der winterlichen Frischmilch, was auf die Verschiedenheiten in der Fütterung zurückgeführt wird. — Die wachstumsfördernden Eigenschaften der Milch scheinen durch den Trocknungsprozeß keine Schädigung zu erfahren. — Wenn bei der Säuglingsernährung Trockenmilch verwendet wird, sollte eine besondere antiskorbutische Nahrung hinzugegeben werden. Dazu empfehlen sich besonders rohe Säfte von Orangen, schwedischen Rüben oder Tomaten. Von den letzteren haben sich auch die in verzinneten Büchsen konservierten als geeignet erwiesen. (Biochemical Journ. 13. 306—28. Nov. [19/8.] 1919. LISTER Inst., Dep. of Exp. Pathol.)

SPIEGEL.

A. Vautrin, *Die Ermüdung und ihre Berücksichtigung beim industriellen Arbeitsvorgang*. Das Wesen der Ermüdung wird erklärt als Entstehung von Ermüdungsstoffen im Körper, die auf das Nervensystem eine narkotisierende Wrkg. ausüben. Diese Ermüdungsstoffe bilden sich als Verbrennungsprodd. (Kohlensäure u. andere Säuren) von Kohlenhydraten, die in den Muskeln, Nerven und Gehirn verbrannt werden, wohin sie mit dem Blutstrom gebracht werden. Die Wrkg. der Ermüdung besteht im Nachlassen der Arbeitsleistung und Vergrößerung der Unfallgefahr. Einem jeden Arbeiter und jeder Arbeit ist eine bestimmte Ermüdungsgrenze eigentümlich, die durch wissenschaftliche Methoden objektiv festgestellt werden kann. Der Eintritt der Ermüdungsgrenze wird je nach Umständen beschleunigt oder verzögert. Es wird nun untersucht, in welcher Weise persönliche Eigenschaften des Arbeiters, der Arbeitsvorgang, die Arbeitszeit, die Arbeitspausen und die äußeren Arbeitsbedingungen hemmend oder beschleunigend auf den Eintritt der Ermüdungsgrenze einwirken. (Technik u. Wirtschaft 12. 743—58. November. 854—66. Dezember 1919. Mannheim.)

NEIDHARDT.

Alexander Nathansohn, *Die physiologische Verbrennung als elektrolytischer Oxydationsprozeß*. Die Atmung hängt zum mindesten in ihrer Intensität in hohem Maße von der Struktur des Protoplasmas ab. Das Charakteristische der Protoplasmastruktur besteht darin, daß in ihm Teile von ungleicher Beschaffenheit aneinander grenzen und ein ungeheuer großes Oberflächensystem bilden. Auf diesem geht die physiologische Verbrennung vor sich. Im Protoplasma spielen Stoffwechselforgänge eine Rolle, die im Endergebnis auf die Oxydation organischer Substanzen durch Luftsauerstoff hinauslaufen, in deren Reaktionskette aber als Zwischenglied die elektrolytische Wasserzersetzung eingeschaltet ist. Die Oxydation erfolgt unmittelbar durch naszierenden Sauerstoff, die Sauerstoffbindung durch naszierenden Wasserstoff. Aus der bekannten Reaktionsgeschwindigkeit der elektrolytischen Oxydation des Hydrochinons läßt sich der Schluß ziehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der organischen Säuren usw. mit dem Elektrolytsauerstoff, namentlich bei Mitwrkg. von Enzymen u. Fe-Ionen, groß genug ist, um die Intensität des Atmungsprozesses verständlich zu machen. Das ist dadurch möglich, daß an Stelle des trägen Luftsauerstoffs der aktionsfähige Sauerstoff aus der Elektrolyse des W. tritt. (Naturwissenschaften 7. 909—12. 28/11. 1919. Dresden.) BORINSKI.

Ernst Stettner, *Anregung rückständigen Wachstums durch Röntgenstrahlen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß es mit Hilfe von Röntgentiefenbestrahlung gelingt, die Ossifikation anzuregen, selbst wenn ein hochgradiges Zurückbleiben vorliegt, und den Wachstumsrückstand von Jahren innerhalb weniger Monate auszugleichen. (Münch. med. Wchschr. 66. 1314. 14/11. 1919. Erlangen, Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

Eugen Rosenthal, *Weitere Erfahrungen über die Behandlung der Leukämie mit Tiefenbestrahlung*. Die Tiefenbestrahlung stellt in der Therapie der Leukämie ein sehr verlässliches und energisch wirksames Verf. dar. Sehr günstigen Erfolge stehen aber auch Mißerfolge (12% Mortalität) gegenüber. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1113—16. 24/11. 1919. Budapest, I. mediz. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

Ernst Freund und G. Kaminer, *Über carcinolytische organische Säuren*. Das u. Serum u. n. Gewebe besitzen eine organische Fettsäureverbindung, die Carcinomzellen zu zerstören vermag. Diese Säure ist als Schutzsubstanz der n. Zellen anzusehen. Vff. nennen sie „Normalsäure“. Das Carcinomserum u. Carcinomgewebe weist vor allem den Mangel dieser Normalsäure auf und enthält an ihrer Stelle eine ungesättigte Fettsäureverbindung. Diese dient als Schutzsubstanz der Carcinomzellen und wird als „Carcinomsäure“ bezeichnet. Von der Normalsäure ist eine mindestens zehnfach größere Menge als von der Carcinomsäure zur Neutralisation erforderlich. Da es mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, erheblichere Mengen der Normalsäure zu gewinnen — 5 Liter Serum liefern ca. 0,1 g der Säure —, so wurde versucht, diese durch eine synthetisch herstellbare Säure zu ersetzen. Bei entsprechenden Verss. erwiesen sich Oxalsäure u. Malonsäure als unwirksam, Bernsteinsäure als wirksam, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure unwirksam, erst die Korksäure wieder wirksam, worauf sich Azelain- und Sebazinsäure wieder unwirksam zeigten. Diese Ergebnisse und weitere Verss. führten zu der Annahme, daß der CH<sub>2</sub>-Gruppe ein bestimmender Einfluß auf die carcinolytische Wrkg. zukommt. Tatsächlich zeigte auch die Dekamethyldicarbonsäure sich fähig, Carcinomzellen zu zerstören. Es ließ sich ferner feststellen, daß Bernsteinsäure in einer Minimalkonz. von ca. 0,05%, Korksäure in einer Minimalkonz. von 0,01%, Dekamethyldicarbonsäure in einer Minimalkonz. von 0,005% Carcinomzellen zerstörte, so daß von einem Parallelismus der Wirkungszunahme u. der Zahl der unpaaren (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)-Gruppen gesprochen werden kann. Gelegentlich von Unterss. über die Carcinomsäure, die sich im Gegensatz zur Normalsäure als eine ungesättigte Fettsäureverbindung erwies, wurde das Schutzvermögen sterisch verschiedener Fettsäuren

gegenüber Carcinomzellen untersucht. Es wurde gefunden, daß von isomeren Säuren nur jene Säuren den Carcinomzellen Schutz verleihen, bei denen 2 COOH-Gruppen in naher Stellung zueinander und zu einem C-Atom angenommen werden müssen. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1105—7. 13/11. 1919. Chem. Lab. d. Krankenanstalt „RUDOLF-Stiftung“.)

BORINSKI.

Paul Habetin, *Studien über Nucleinwirkung. I. Pyrogene Wirkung.* Vf. berichtet über Beobachtungen, die nach Injektionen von Natrium nucleinicum gemacht wurden. Um die Injektion völlig schmerzfrei zu gestalten, wurde anfangs ein Zusatz von Cocain u. Alypin versucht, doch zeigte sich bald die Tatsache, daß dann der biologische und der pyrogene Effekt und somit auch die Heilwrkg. bedeutend herabgesetzt wurde. Sechs bis acht Stdn. nach der Injektion beginnt die Körpertemp. zu steigen und erreicht nach 10—12 Stdn. ihr Maximum, um dann ziemlich steil wieder abzufallen. Die erreichte Höchsttemp. war je nach der Erkrankung bei gleicher Nucleindosis eine verschiedene. Einzelne Krankheitsgruppen zeigten eine auffallende Übereinstimmung bezüglich der durch das Nuclein bewirkten Fiebererscheinungen. In Tabellen sind diese Krankheiten zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß nicht nur in bezug auf die erreichte Höchsttemp., sondern auch hinsichtlich des Fieverlaufes annähernde Übereinstimmung bei wiederholter Injektion derselben Dosis von Natrium nucleinicum bei demselben Individuum herrscht. Die Höhe der Rk. erweist sich als abhängig von der Höhe der einverleibten Dosis und von einem individuellen Faktor, der in seiner Art ein Maß der „Konstitution“ bildet. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1061—64. 30/10. 1919. Wien, I. med. Abteilung des Krankenhauses Wieden.)

BORINSKI.

Paul Habetin, *Studien über Nucleinwirkung. II. Nucleininjektionen bei Malaria.* (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 32. 1061; vorst. Ref.) Subcutane Injektionen von Natrium nucleinicum haben sich als ein zur Aktivierung latenter Malariafälle geeignetes, für den Organismus unschädliches Mittel bewährt. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1091—92. 6/11. 1919. Wien, I. med. Abteilung des Krankenhauses Wieden.)

BORINSKI.

Friedrich Loeffler, *Der Wert des Humanols für die Chirurgie.* Unter Humanol wird nach dem Vorschlag von HOLLÄNDER ausgelassenes Menschenfett verstanden. Es wird aus operativ gewonnenem Fettgewebe (Bauchfett, Netzfett, Lipome) durch Säuberung von Bindegewebe, mehrstdg. Wässern u. dreistundenlanges Auskochen hergestellt. Das so gewonnene flüssige Fett (Humanol) wird durch einen sterilen Glasrichter, in den man ein steriles Mulläppchen legt, in ein anderes steriles Glasgefäß gegossen. Man erhält so ein steriles, vollständig klares, flüssiges Fett. Die Konsistenz des Humanols ist bei gewöhnlicher Temp. fl. Erst bei 7° wird es fester und nimmt Salbenkonsistenz an. Eine mit der Ernährung zusammenhängende Verschiedenheit der Konsistenz des Humanols konnte nicht festgestellt werden. Die Farbe schwankt anscheinend nach dem Alter des Patienten zwischen einem hellgoldgelben und etwas dunkleren Ton. Der Geruch ist ein eigenartig süßlicher. Die Rk. ist neutral. Mkr. betrachtet, ist es eine homogene Masse. Beim Stehen in einer etwas kälteren Temp. (ca. 15°) tritt durch Ausfall von Fettsäurekrystallen eine Trübung auf, die beim Erhitzen im Wasserbad auf Körpertemp. sofort verschwindet. Das Humanol wird innerhalb von 5—7 Tagen nach Injektion unter die Haut vollständig resorbiert, ohne die geringsten Spuren von Entzündungserscheinungen hervorzurufen. Infolge dieser Resorbierbarkeit ist die Verwendung des Humanols zu plastischen Zwecken nicht geeignet, Mischungen mit tierischen und pflanzlichen Fetten höheren Schmelzgrades sind insofern unzweckmäßig, als das Humanol resorbiert wird, der andere Fettbestandteil dagegen als Fremdkörper wirkt und zur Abstoßung gelangen kann. Sehr gute Resultate zeigt die Anwendung des Humanols bei der Isolierung von gelösten Sehnen und Nerven, um Wiederverwach-

sungen zu vermeiden. Besonders gute Erfahrungen wurden bei Schädigungen der Gelenke gemacht. Ferner hat sich *Jodoform-Humanol* an Stelle von Jodoform-glycerin gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 66. 1290—91. 7/11. 1919. Chirurg. Klinik. Halle a/S.)

BORINSKI.

**A. Reinhart**, *Die Behandlung der chronischen Gelenkerkrankungen mit Sanarthrit Heilner*. Bericht über Erfahrungen mit dem von HEILNER aus Tierknorpeln hergestellten, Sanarthrit genannten Präparat. Die chemische Zus. desselben ist unbekannt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Das Sanarthrit HEILNER verursacht bei einem Teil der Fälle chronischer Gelenkerkrankungen nach den ersten Injektionen eine frappante Besserung, die jedoch meist vorübergehend ist und nur Stdn. oder Tage anhält. In einzelnen Fällen ist ein dauernder Erfolg zu erzielen. Das Präparat hat zuweilen unangenehme Nebenwirkungen. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1351—55. 4/12. 1919. Kiel, Med. Univ.-Klinik.)

BORINSKI.

**Ernst Friedr. Müller**, *Die Bedeutung des Caseins in der Milchtherapie*. Vf. hat ebenso wie LINDIG (vgl. Münch. med. Wchschr. 66. 921; C. 1919. III. 834) versucht, festzustellen, welche Bestandteile der Milch als therapeutisch wirksam anzusehen sind. Einspritzungen von 3%ig. Casein zeigten im Prinzip ähnliche, aber schwächere Wrkgg. auf gleichartige Krankheitszustände als reine, entfettete Milch. Weiter ließ sich feststellen, daß die isolierten Milchbestandteile in ihren Wrkgg. bei parenteraler Zufuhr denen des Caseins sehr ähnlich waren. Die Intensität der Milchwrkg. wurde jedoch nie erreicht. Caseinfreie Milch (Herst. P. BEIERSDORF & Co., Hamburg) ergab besonders auf gonorrhöische Prozesse ganz ähnliche Wrkgg. wie die Caseinlsgg., die beide im Prinzip, sowie in der Art ihrer Wrkg. auf den Organismus wieder den Milchinjektionswrkgg. nahestanden, ohne jedoch deren Intensität je zu erreichen. Aus diesen Beobachtungen wird der Schluß gezogen, daß es sich bei der parenteralen Zufuhr von Milch oder deren Bestandteilen nicht um spezifische Wrkgg. bestimmter Faktoren, sondern um einen reinen Fremdkörperreiz handelt. (Münch. med. Wchschr. 66. 1233. 24/10. 1919. Hamburg. Eppendorf.)

BORINSKI.

**Hauptmann**, *Erfahrungen aus der Behandlung der Epilepsie mit Luminal*. Zusammenfassender Bericht über die Beeinflussungsmöglichkeit epileptischer Zustände durch Luminal. Seine Wrkg. beruht auf der Herabsetzung der Erregbarkeit der Hirnwände. Eine Einw. auf den epileptischen Krankheitsprozeß ist nicht zu erwarten und findet auch nicht statt. (Münch. med. Wchschr. 66. 1319—21. 14/11. 1919. Freiburg. Psychiatr. u. Nervenklinik der Univ.)

BORINSKI.

**Walter Freund**, *Nebenerscheinungen des Nirvanols*. Es werden drei Fälle beschrieben, in denen nach Verabreichung von Nirvanol zum Teil schwere Störungen beobachtet wurden. Es traten ödemartige Schwellungen und Exantheme im Gesicht auf. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1388—89. 11/12. 1919. Bad Reinerz.)

BORINSKI.

**Felix Deutsch**, *Die intravenöse Urotropinbehandlung des akuten Gelenkrheumatismus*. Zur Behandlung des akuten Gelenkrheumatismus haben sich intravenöse Injektionen 30%ig. Urotropinlsgg. gut bewährt. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1086—91. 6/11. 1919. Wien. II. medizinische Abteilung des Krankenhauses Wieden.)

BORINSKI.

**Max Henius**, *Die Behandlung schmerzhafter Mastdarmerkrankungen mit Eucupin*. Eucupinum basicum hat sich in Form von Zäpfchen (2%) bei schmerzhaften Erkrankungen des Mastdarmes gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1364—65. 4/12. 1919. Berlin.)

BORINSKI.

**Paul Kaufmann**, *Über die Wirkung von Methylenblau bei Malaria*. Eine Bestätigung der Befunde von MAYER (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 45. 1052; C. 1919. III. 892) bzgl. der günstigen Wrkg. von Methylenblau bei Malaria quartana. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1365. 4/12. 1919. Lugano.)

BORINSKI.

**Fabry**, *Über Behandlung der Syphilis mit Silbersalvarsan*. Es wird über sehr günstige Erfahrungen mit Silbersalvarsan berichtet. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1358—60. 4/12. 1919. Dortmund. Hautklinik der städt. Krankenanst.) **BORINSKI**.

**J. H. Bille** und **R. Frühwald**, *Die Behandlung der Syphilis mit Silbersalvarsannatrium*. Die Einw. des Silbersalvarsans auf klinische u. serologische syphilitische Erscheinungen erfolgt rascher, als bei der üblichen kombinierten Neosalvarsanbehandlung. Obwohl das Präparat nur  $\frac{2}{3}$  des As-Gehaltes von Altsalvarsan besitzt, tritt die Wrkg. schon bei bedeutend geringeren Dosen ein, als bei anderen Salvarsanpräparaten notwendig sind. Das Mittel wird im allgemeinen gut vertragen; schwere Schädigungen wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 66. 1226—28. 24/10. 1919. Leipzig. Dermatologische Klin. d. Univ.) **BORINSKI**.

**Otto Sinn**, *Über Neurorezidive nach reiner Salvarsan- und Silbersalvarsanbehandlung*. Beschreibung von 5 Fällen, in denen nach reinen Altsalvarsankuren Rezidive des Nervensystems auftraten. Besonders bemerkenswert ist einer dieser Fälle, weil ihm eine kräftige Silbersalvarsankur vorausgegangen war, u. ein Neurorezidiv nach Anwendung des KOLLESchen Mittels bisher nur einmal gesehen worden ist. (Münch. med. Wchschr. 66. 1228—30. 24/10. 1919. Bonn. Univ.-Hautklinik.) **BORINSKI**.

**G. L. Dreyfus**, *Nebenwirkungen des Silbersalvarsans*. Vf. gibt Allgemeinvorschriften für die Behandlung mit Silbersalvarsan u. bespricht die bisher beobachteten Nebenwrkgs., die nach den übereinstimmenden Beobachtungen aller Autoren nie schwerwiegend waren. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1293—96. 20/11. 1326—28. 27/11. 1919. Frankfurt a. M., Abtlg. u. Poliklinik f. Nervenkranko im Städtischen Krankenhaus.) **BORINSKI**.

**Oskar Rosenthal**, *Über dringliche Gefahren bei der gebräuchlichen ärztlichen Sauerstoffanwendung*. Vf. hat bereits früher auf die Gefahren, die durch Verwechslung der zur Einatmung dienenden Sauerstoffbehältern mit anders gasgefüllten Behältern entstehen können, u. die Notwendigkeit, das Gas vor Gebrauch durch einen glimmenden Holzspan zu prüfen, hingewiesen. Er teilt nunmehr einen neu beobachteten Fall mit, in dem statt Sauerstoff N zum Einatmen verwendet und hierdurch eine schwere Gesundheitsschädigung herbeigeführt wurde. (Münch. med. Wchschr. 66. 1169. 10/10. 1919.) **BORINSKI**.

**Adolf Mayrhofer** und **Karl Meixner**, *Ein Fall von Vergiftung durch kohlen-saures Barium*. Beschreibung eines durch Genuß reichlicher Mengen von Bariumcarbonat herbeigeführten Vergiftungsfalles mit tödlichem Ausgang. (Wien. klin. Wchschr. 32. 1068—71. 30/11. 1919. Wien, Gerichtl.-medizin. u. Pharmakolog. Inst. der Univ.) **BORINSKI**.

**C. Römer**, *Pupillenveränderung bei der Veronalvergiftung*. In 12 beobachteten Fällen von Veronalvergiftung konnte eine Pupillenveränderung, nämlich das ophthalmologische als Hippus bezeichnete Phänomen, welches in spontanen rhythmischen Bewegungen besteht, festgestellt werden. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1305—6. 20/11. 1919. Hamburg, Innere Abtlg. des allgemeinen Krankenhauses St. GEORG.) **BORINSKI**.

**Charlotte Jacob**, *Über Nirvanolvergiftung*. Beschreibung von Vergiftungserscheinungen nach Nirvanol. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1331—33. 27/11. 1919. Königsberg, Univ.-Nervenklinik.) **BORINSKI**.

**Wandel**, *Über Nitrobenzolvergiftung im Felde*. Beschreibung einer wahrscheinlich durch Genuß von Nitrobenzol herbeigeführten schweren Erkrankung. (Münch. med. Wchschr. 66. 1267. 31/10. 1919. Leipzig.) **BORINSKI**.

**K. Bohland**, *Nitrobenzolvergiftung durch Einatmen eines Läusemittels*. Nach Verwendung einer nitrobenzolphaltigen Mischung zum Einreiben des Kopfes als

Läusemittel wurden schwere Krankheitserscheinungen beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1388. 11/12. 1919. Bonn, Johanniterkrankenhaus.) BORINSKI.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Hans Heller, *Über die Geruchstheorie von Teudt*. Die von TEUDT (Biol. Zentralblatt 33. Nr. 12) aufgestellte *Geruchstheorie* wird auf Grund chemischer und physiologischer Erwägungen in der vorliegenden Fassung als unhaltbar abgelehnt. (Biol. Zentralblatt 39. 364—70. 31/8. 1919; Sep. v. Vf.) STEINHORST.

Hans Heller, *Über eine neue Theorie von Duft und Geruch*. (Vgl. Biol. Zentralblatt 39. 364; vorst. Ref.) Die TEUDT'sche Theorie wird erläutert und als unhaltbar abgelehnt. (Dtsch. Parfümerieztg. 5. 239—41. 25/11. 1919.) STEINHORST.

James Argyll Campbell, *Stickstoffverteilung im Harn der Rassen in Singapore*. In Singapore zeigte sich sowohl bei vegetarischer als auch bei gemischter Kost und bei den Angehörigen verschiedener Rassen ein Unterschied in der Verteilung des Harn-N gegenüber der für Europa normalen durch Erhöhung der Anteile von  $\text{NH}_3$  und Kreatinin. Die absol. Mengen von Gesamt-N, Harnstoff- und Harnsäure-N waren erheblich niedriger; während aber beim Chinesen, Europäer und Eurasier der Gesamt-N für 1 kg Körpergewicht der europäischen Norm entsprach, blieb er bei den anderen Rassen dahinter zurück. Die absol. Menge des Purin-N blieb meist erheblich hinter der Norm zurück, während die  $\%$ -Sätze stark wechselten.  $\text{NH}_3$ -N war auch absol. in vielen Fällen vermehrt, in einigen sehr deutlich. Diese Zunahme ist wahrscheinlich einer solchen von sauren Stoffen im Blute zuzuschreiben auf Grund einer Stoffwechselländerung, für die das Klima verantwortlich sein dürfte. Die absol. Menge des *Kreatinins* ist ein wenig geringer als in Europa, aber prozentual höher, weil die Verminderung verhältnismäßig viel geringer ist, als diejenige des Gesamt-N, eine neue Stütze für die Theorie, daß Kreatinin hauptsächlich endogenen Ursprungs sei. (Biochemical Journ. 13. 239—47. Nov. [7/7.] 1919.) SPIEGEL.

Glockner und Schlayer, *Die Messung der Gewebsdurchlässigkeit mittels Röntgenstrahlen*. Es wird eine Methode u. Apparatur zur exakten Messung der Gewebsdurchlässigkeit für Röntgenstrahlen angegeben. Messungen bei normalen Männern ergaben für die Weichteile des Oberarms einen ziemlich konstanten Wert. Unter pathologischen Verhältnissen wurden mehrfach erhebliche Steigerungen der Durchlässigkeit nachgewiesen. (Münch. med. Wchschr. 66. 1162—64. 10/10. 1919.) BOR.

G. Tizzoni und G. Perrucci, *Über die verschiedene Wirkung von Cholesterin und antitetanischem Serum bei Strychninvergiftung*. Während antitetanisches Serum nicht immer ein vollkommenes Verhältnis zwischen seiner Immunisierungs- u. Heilkraft u. dem antitoxischen Wert zeigt, besteht ein solches zu dem Antistrychninwert, so daß durch dessen Best., wie schon in verschiedenen Veröffentlichungen gezeigt wurde, der Wert des Serums sicherer ermittelt werden kann. Dafür eignet sich das Meerschweinchen als Versuchstier noch besser, als das Kaninchen. Die Frage, ob bei der Antistrychninwrkg. das Cholesterin des n. Blutersums beteiligt ist, verneinen Vf.; Cholesterin vermag zwar in der Tat, wie ALMAGLIÄ angegeben hat, durch Mischung mit Strychnin in vitro dessen Giftwrkg. aufzuheben, ist aber ohne Wrkg., wenn es 24 Stdn. vor Einführung der tödlichen Mindestgabe von Strychnin dem Tiere injiziert wurde. Auch schützt eine Menge Cholesterin, die durch Mischung eine Mindestgabe wirkungslos zu machen vermag, nicht bei einer geringen Überschreitung dieser Strychninmenge oder auch nur abschwächend gegen spätere Injektion der Mindestgabe, außer wenn die neue Injektion ganz in der Nähe der ersten gemacht wird. Das antitetanische Serum bewirkt dagegen bei Meerschweinchen und Kaninchen absolute Widerstandsfähigkeit gegen Strychninvergiftung von beträchtlicher Dauer, wie bei einer spezifischen Immunisierung.

(Ann. Inst. Pasteur 33. 723—34. Okt. 1919. Bologna, Inst. f. allgem. Pathol. der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

**Albert C. Crawford** und **Carlton L. Andrus**, *Einige Untersuchungen über die chemischen Reaktionen von Diphtherieantitoxin*. Die wirksame Substanz verschiedener Proben Diphtherieantitoxin erwies sich als unl. in Ä. u. Methylalkohol, ging auch aus alkal. Lsg. nicht in Bzl. oder Ä. über; sie wird durch  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH merklich angegriffen und durch Aluminiumhydroxyd, basisches Bleiacetat, Pikrinsäure, Uranacetat und Platinchlorid aus der wss. Lsg. ausgefällt. Eine Trennung der wirksamen Substanz vom Globulin war nicht ausführbar. (Amer. Journ. Pharm. 89. 158—65. April 1917.) MANZ.

**F. v. Hutyra** und **R. Manninger**, *Über die Wirksamkeit des normalen Serums bei der Milzbrandinfektion*. (Vgl. KRAUS u. BELTRAMI, Wien. klin. Wchschr. 30. 553; C. 1917. II. 35.) In den Verss. der Vf. vermochten Sera von n. Pferden, Rindern und Schafen im Gegensatz zu Immunseren junge Kaninchen nicht gegen die Folgen subcutaner Injektion mit virulentem Milzbrand zu schützen. Die entgegengesetzten Ergebnisse von KRAUS u. BELTRAMI sind vielleicht durch frühere atente Infektionen der zur Serumgewinnung benutzten Tiere zu erklären. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 518—19. 31/10. 1919.) SPIEGEL.

**Edwin Bloss**, *Über die Tragweite der Entdeckung der Tuberkuloseorganismen-therapie durch Friedmann*. Bericht über 30 Fälle von Tuberkulose, die mit dem FRIEDMANNschen Mittel behandelt wurden. Mit Ausnahme von 3 Fällen war ein heilender Einfluß unverkennbar. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1084—89. 17/11. 1919. Karlsruhe.) BORINSKI.

**A. Boquet** und **L. Nègre**, *Die Infektion, die Sensibilisierung und die Immunität bei der epizootischen Lymphangitis der Einhufer*. (Ann. Inst. Pasteur 33. 678—712. Okt. 1919. — C. 1919. I. 869.) SPIEGEL.

**Franz F. Krusius**, *Augentuberkulose und aktive Immunisierung nach Friedmann*. Kurze Beschreibung einer Versuchsanordnung zur prophylaktischen und therapeutischen Wirksamkeitsprüfung des FRIEDMANNschen Mittels. Klinische Beobachtungen über die Wirksamkeit der FRIEDMANNschen Impfung bei verschiedenen Formen menschlicher Augentuberkulose haben bisher günstige Ergebnisse gezeigt. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1330—31. 27/11. 1919. Berlin.) BORINSKI.

**Arnold Kiroh**, *Zur Frage der Urobilinurie bei Nierenerkrankungen*. Es wurde beobachtet, daß auch ein lichter Urin Urobilinogen, u. zwar sogar reichlich, enthalten kann. Hierfür werden Beispiele angeführt. Ferner werden 3 Fälle von Nierenerkrankungen mit fehlender Urobilinurie mitgeteilt. (Münc. med. Wchschr. 66. 1150. 3/10. 1919. Wien, II. med. Abt. d. Kriegspitals Nr. 1.) BORINSKI.

**A. Rothacker**, *Blut- und Liquorbefunde beim Fleckfieber*. Auf Grund seiner Beobachtungen gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß es ein typisches Blutbild, das nur dem Fleckfieber zukommt, nicht gibt. Im Liquor war der Eiweißgehalt gleichmäßig leicht vermehrt, die NONNesche Rk. fast immer negativ, nur selten stellte sich eine leichte Trübung ein. In Übereinstimmung mit HEILIG fand sich immer eine starke Vermehrung der zelligen Elemente, u. zwar fiel die Vielgestaltigkeit der Zellen sofort ins Auge. Vorwiegend waren die einkernigen Zellen, kleine und große Lymphocyten vertreten. Immer fanden sich in wechselnder Zahl aber auch polymorphkernige neutrophile Leukocyten. Es wird ferner auf die von anderen Autoren gemachte Beobachtung hingewiesen, daß bei jedem Fall von Fleckfieber um die Zeit der beginnenden Entfieberung die Hämolyt. positiv ausfällt, d. h., daß die Meningen eine erhöhte Durchlässigkeit für Immunkörper zeigen. (Münc. med. Wchschr. 66. 1197—98. 17/10. 1919.) BORINSKI.