

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 6.
(Wiss. Teil.)

11. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. M. Jaeger, *Theobald van Hogelande*. Weitere Angaben über die literarische Tätigkeit des Alchemisten (vgl. Chem. Weekblad 15. 1216; C. 1919. I. 257). (Chem. Weekblad 16. 179—80. 8/2. 1919.) SCHÖNFELD.

A. Kossel, *Emil Fischer* †. Nachruf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 1—2. 5/10. 1919.) GUGGENHEIM.

Hippolyt Köhler †. Nachruf auf den erfolgreichen Lehrer und Förderer der Chemie des Steinkohlenteers. (Chem.-Ztg. 43. 821. 25/11. 1919.) JUNG.

F. Hayduck, *Professor Dr. Paul Wittelshöfer* †. Nachruf für den am 20. Dezember 1919 verschiedenen ersten Leiter der Abteilung Brennerei des Berliner Instituts für Gärungsgewerbe u. der Ztschr. f. Spiritusindustrie PAUL WITTELSHÖFER. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 42. 399. 25/12. 1919.) RAMMSTEDT.

Nikolaus Lyon, *Ein neuer Natriumbrenner*. Vf. bringt das Natrium in Stäbchenform in den Brenner. Die Herst. des Stäbchens wird nicht beschrieben. Das Stäbchen ist vom technischen Assistenten des Physikalischen Instituts der Universität Freiburg i. B. zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 32. 203. November 1919.) BYK.

N. T. Bacon, *Einige neue Hypothesen über die verschiedenen Zustände der Materie*. (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 9. 873; C. 1918. I. 1124.) Vf. findet es unverständlich, daß sich in einem Gefäße mit gesättigtem Dampfe dieser bei Temperaturniedrigung kondensiert, obgleich sich infolge der Erniedrigung der Temp. auch der Druck im Gefäße erniedrigt. Zur Erklärung nimmt er an, daß sich die Wirkungssphären der Moleküle im festen und im fl. Zustande mit steigender Temp. vergrößern, während im gasförmigen Zustande eine Abnahme des Durchmessers der Wirkungssphäre eintritt. Ferner sucht sich Vf. ein Bild davon zu machen, daß eine gesättigte BaSO_4 -Lösung trotz ihrer enormen Verd. nicht mehr BaSO_4 aufzunehmen vermag. Da hier auf $10 \cdot 10^6$ Wassermoleküle nur ein Ba-Ion kommt, so will er diesen großen Einfluß des Ba-Ions durch die Annahme erklären, daß das BaSO_4 in eine sehr große Anzahl von Elektronen zerfällt, welche das Lösungsmittel durchdringen und jedes Wassermolekül beeinflussen. (Journ. Physical Chem. 23. 469—77. Okt. [21/4.] 1919. Peace Dale, R. I.) J. MEYER.

A. Berthoud, *Die Struktur der Atome*. Zusammenfassende Erörterung an Hand der neuesten Erkenntnisse hierüber. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 30. 578—88. 30/10. [7/9.] 1919.) RÜHLE.

F. Rinne, *Bemerkungen über die Modifikationen krystalliner Stoffe*. Die früher referierten Ansichten des Vfs. (Naturwissenschaften 7. 503; C. 1919. III. 631) werden ausführlich dargelegt. Es werden die feinaulichen Beziehungen zwischen dem amorphen u. krystallinen Zustande erörtert, ferner die Krystallisations- u. Isomeriefaktoren, die stofflichen Nahverh. beim Krystallisationsakte, das Atomvolumen und Radikalvolumen im Krystallbau, die Gruppen des Polymorphismus, die Vorbereitung der Modifikationsänderungen, die feinaulichen Vorgänge beim Modifikationswechsel, die chemische und physikalische Isomerie u. die Krystalltypen des Polymorphismus. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 71. 81—110. 25/6. 1918. [15/7. 1919.] Inst. f. Mineral. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig.) J. MEYER.

Wilhelm Ostwald, *Atomgewichte für 1920 und weiter*. Die von Vertretern Amerikas, Englands u. Frankreichs herausgegebenen „Internationalen Atomgewichte für 1920“ sind ohne Mitwirkung des Vertreters der deutschen Chemiker aufgestellt worden. Da diese Tabelle keineswegs genau den Stand unseres gegenwärtigen Wissens darstellt, hält der Vf. es für notwendig, selbständig zur Frage der Atomgewichte Stellung zu nehmen, u. schlägt vor, bis zur Beendigung dieser Arbeiten die Geltung der bisherigen Tabelle um ein weiteres Jahr zu verlängern. (Chem.-Ztg. 43. 801. 18/11. 1919.) JUNG.

Hugo Kauffmann, *Das Molekularvolumen flüssiger organischer Verbindungen*. Um der Frage nach dem Zusammenhange zwischen chemischer Konstitution und Raumerfüllung der Stoffe näherzutreten zu können, werden die Regelmäßigkeiten, die bei den Molekularvolumina als Maß der Raumerfüllung beobachtet werden, von neuem erörtert. Das auf den Kp. bezogene Molekularvolumen der organischen Stoffe ist zur Ableitung von Regelmäßigkeiten und zur Berechnung von Atomvolumina ungeeignet. Dagegen läßt das auf gleiche Temp. bezogene Molekularvolumen wichtige Gesetzmäßigkeiten hervortreten, die Parallelen auch bei anderen Eigenschaften haben. Aus dem Molekularvolumen kann man die D. berechnen. In homologen Reihen nähert sich die D. einem Grenzwert, der bei 0° gleich 0,8752 und bei 20° gleich 0,8616 ist. Ist die D. in den Anfangsgliedern einer homologen Reihe kleiner als dieser Grenzwert, so steigt sie mit zunehmenden Mol.-Gew.; ist sie größer, so fällt sie dagegen mit zunehmendem Mol.-Gew. Der Anstieg des Molekularvolumens läßt sich mathematisch formulieren. Sammeln sich Substituenten an einem Zentralatom an, so spricht man von Häufungen an einem Häufungszentrum. Derartige Häufungen erhöhen das Molekularvolumen übermäßig. Atome oder Gruppen, welche solche übermäßige Häufungen hervorrufen, werden als *Eurogene* bezeichnet, die Häufungserscheinung selbst als *Eurogenie*. Starke Eurogene sind: Carbäthoxyl, Chlor, Nitrogruppe und Cyan. Die Wirksamkeit nimmt in dieser Reihenfolge zu. Schwächer als diese Gruppen verhält sich Äthoxyl und noch schwächer das Phenyl. Der Carbonylsauerstoff ist ein zweitwertiges Eurogen. Von allen Alkoholradikalen ist nur die Methylgruppe ein Eurogen. Diese Sonderart des Methyls hat zur Folge, daß die zweiten Glieder homologer Reihen bei der Annäherung an den Grenzen Störungen unterliegen. Das Molekularvolumen aliphatischer isomerer KW-stoffe wird vom eurogenen Charakter des Methyls beherrscht. In den Derivaten kombiniert sich die eurogene Wirksamkeit des Methyls mit derjenigen der Substituenten. Der Unterschied der Molekularvolumina ist ein Maß der Eurogenie. In Häufungen zweiter Ordnung kann das Methyl seiner Wirksamkeit verlustig gehen, da Methylgruppen, wenn sie an zwei einander benachbarten C-Atomen, die Häufungszentren sind, sitzen, das Molekularvolumen erniedrigen. Ebenso wie C vermag auch Si die Funktionen eines Häufungszentrums auszuüben. (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 343—51. 1/11. [5/9. 1919. Stuttgart.) J. MEYER.

Wilder D. Bancroft, *Die Farben der Kolloide. VIII. Metallische Farben*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 23. 365; C. 1919. III. 802.) Es war in den vorhergehenden Betrachtungen gezeigt worden, daß viele Farben von Tieren u. Vögeln struktureller Natur sind. Es werden jetzt die entgegenstehenden Ansichten WALTERS (Die Oberflächen- und Schillerfarben [1895]) zitiert u. besprochen. (Journ. Physical Chem. 23. 445—68. Oktober. 1919. CORNELL Univ.) J. MEYER.

D. A. MacInnes, *Die Aktivitäten der Ionen starker Elektrolyte*. Berichtigung einer Tabelle in der Arbeit Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1086; C. 1919. III. 1032. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1378—79. September 1919.) BUDGE.

L. Vegard, *Bemerkungen zu der Antwort der Herren Born und Landé betreffend die Hypothese der veränderlichen Quantisahlen der normalen Elektronen*.

systeme und den „Ellipsenverein“. (Vgl. BORN und LANDÉ, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 385; C. 1919. III. 585.) Vf. verteidigt seine Prioritätsansprüche in betreff der beiden im Titel angegebenen Punkte. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21. 670—72. 30/10. [10/10.] 1919.) BYK.

Albert Ranc und René Wurmser, *Notizen über reine und angewandte Photochemie*. Vf. bespricht den Zusammenhang zwischen Temperaturstrahlung und Lumineszenzstrahlung, das Gesetz der schwarzen Strahlung, die Messung der hohen Temp. (Ind. chimique 6. 292—96. Oktober 1919.) BYK.

L. B. Loeb, *Über den Rückstoß von α -Teilchen von leichten Atomen*. Es sollte die Anzahl der α -Teilchen gezählt werden, die von leichten Atomen wie C, O, Al unter einem möglichst nahe bei 180° liegenden Winkel reflektiert werden, um sie mit der Theorie von DARWIN zu vergleichen. (Vgl. DARWIN, Philos. Magazine [6] 27. 675; C. 1914. I. 1871.) Die Anzahl der unter so hohen Winkeln reflektierten α -Teilchen ist außerordentlich klein. Auch haben die Rückstoßteilchen eine sehr kleine Reichweite. Dieser letztere Umstand erschwert die Aufgabe insofern, als sich dadurch der Gebrauch von Diaphragmen von einem größeren Absorptionsvermögen, als 3 mm Luft entspricht, verbietet, als ferner dadurch die Dicke der ablenkenden Schicht verkleinert wird, und die Intensität der Scintillationen herabgesetzt wird, was die Zählarbeit erschwert. Gebraucht man starke Ra-Präparate, so stört die intensive γ -Strahlung. Die Unters. von C wurde unmöglich gemacht und von Al erschwert durch einen vom Vf. als Ansteckung bezeichneten Prozz. Durch das evakuierte Gefäß verbreiteten sich nämlich Teilchen des aktiven Nd. im ganzen Raume, die auf dem ZnS störende Scintillationen hervorrufen. Es mußte ferner bei der Zählung auf die zerstreuten Teilchen als Fehlerquelle Rücksicht genommen werden. Die Anzahl der abgelenkten Teilchen ließ sich zwar nicht direkt mit DARWIN'S Theorie vergleichen. Aber diese ließ sich doch dadurch prüfen, daß bei Elementen, wie Pb, Ag, Au mit hoher Kernladungszahl die Stöße keine hinreichende Annäherung an den Kern erlauben sollten, um die bei leichten Atomen beobachteten abnormen Ablenkungen zu erklären. Die bisherigen Resultate widersprechen DARWIN'S Theorie nicht, wenn auch noch keine genaue Entscheidung möglich ist. Bei Annäherung der Kerne auf $7 \cdot 10^{-12}$ beginnen die abnormen Ablenkungen. Die Reichweite der von Al reflektierten α -Teilchen liegt unterhalb 3,6 cm, wie zu erwarten ist, wenn die Energie- und Momentensätze gelten. (Philos. Magazine [6] 38. 533—41. November [11/7.] 1919. Universität Manchester.) BYK.

Felix Jentzsch-Graefe, *Versuche mit der Lumineszenzlampe*. Grundprinzip für alle brauchbaren Fluoreszenz-, sowie für die meisten Phosphoreszenzbeobachtungen ist eine Dunkelfeldbeleuchtung großen Maßstabes. Diese kann man in der Weise erreichen, daß man eine Lichtquelle verwendet, die nur unsichtbares ultraviolettes Licht aussendet, so daß das erregte Licht der Fluoreszenz das einzige sichtbare Licht im Versuchsraum bleibt. Nach diesem Prinzip ist von der Firma ERNST LEITZ in Wetzlar eine besondere Lumineszenzlampe hergestellt worden, die sich durch Einfachheit und Handlichkeit vor ähnlichen Konstruktionen auszeichnet. Eine Iiliputbogenlampe mit rechtwinklig zueinander stehenden Kohlen wurde mit einem vollständig lichtdichten Gehäuse versehen und ein Filterrohr davor befestigt. Die Lampe wird mit Dochkohlen mit Fe-Zusatz beschickt. Als Lichtquelle dient vornehmlich der Lichtbogen und nicht, wie sonst der Krater. Sein Licht wird durch eine möglichst dünne Kondensorlinie aus U-V-Kron annähernd parallel gemacht. Das Ultraviolettfilter bestand aus zwei Legg. von CuSO_4 und von Nitrosodimethylanilin. Zur Beobachtung der Fluoreszenz mikroskopischer Präparate dürfen die beleuchtenden Strahlen sich nicht mit den abbildenden durchdringen. Dies wird dadurch erreicht, daß auch beim Mikroskopieren nicht im durchfallenden, sondern im auffallenden Lichte gearbeitet wird. Von den An-

wendungen des Instrumentes beschreibt Vf. besonders diejenigen im physikalischen und chemischen Unterricht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 32. 181—89. November 1919. [1914]. Gießen.) BYK.

Manne Siegbahn, Präzisionsmessungen im X-Strahlenspektrum. II. Das X-Strahlenspektrum des Wolframs. (I. vgl. Philos. Magazine [6] 37. 601; C. 1919. III. 467.) Das X-Strahlenspektrum des W ist vielfach untersucht worden, weil meist die Antikathoden der technischen Röntgenröhren aus diesem Metall bestehen. Doch kommt das Linienspektrum von W dabei nur bei sehr hohen Potentialen von etwa 75 Kilovolt in Betracht. Daher fehlt es denn auch in gewöhnlichen gasgefüllten Röhren. Die L-Serie wird zwar stets erzeugt, aber stark in der Glaswand der Röhre absorbiert. Das Linienspektrum des W verdient auch deshalb Interesse, weil hier alle drei Serien, die K-, L- u. M-Serie auftreten. Zum Studium der K-Serie wurde der speziell für das Studium sehr harter Strahlen gebaute Spektrograph benutzt. Die stärkste Linie $K\alpha_1$ wurde sehr sorgfältig an zwei verschiedenen Calcitkristallen als Gitter bestimmt. Ein kleiner Unterschied, der sich hierbei zeigt, dürfte nicht durch Verschiedenheiten der beiden Gitter, sondern vielmehr durch Versuchsfehler bedingt sein. Die $K\alpha_1$ -Linie wurde auch mit Hilfe eines Spektrographen bestimmt, der speziell für die Messung von Wellenlängen zwischen 0,5 bis 1 oder 2 Angström gebaut war, und der dazu bestimmt war, das Intervall zwischen dem Spektrographen für kurze Wellenlängen aus dieser Arbeit und dem Vakuumspektrographen aus Teil I zu überbrücken. Die Messung ergibt für die $K\alpha_1$ -Linie des W-Spektrums 208,95 X-Einheiten (1 X-Einheit = 10^{-11} cm). Die $K\alpha_1$ -Linie ist 213,52, $K\beta_1$ 184,36, $K\beta_2$ 179,40. Die L-Gruppe wurde mit dem Vakuumspektrographen der ersten Abhandlung ausgemessen. Zwischen dem mit einem Calcit- und einem Steinsalzgitter erhaltenen Wellenlängen besteht gute Übereinstimmung, was die Genauigkeit der Gitterkonstanten des Calcits im Verhältnis zu derjenigen des Steinsalzes zeigt. Die Wellenlängendifferenzen innerhalb der L-Serie scheinen mit abnehmender Wellenlänge abzunehmen. (Philos. Magazine [6] 38. 639—46. November [Juni] 1919. Lund, Physikal. Lab. d. Univ.) BYK.

Manne Siegbahn und A. B. Leide, Präzisionsmessungen in den X-Strahlenspektren. III. Ein X-Strahlenspektrograph für mittlere Wellenlängen. (II. vgl. Philos. Magazine [5] 38. 639; vorst. Ref.) In dieser Arbeit wird der schon in Teil II erwähnte Spektrograph für mittlere Wellenlänge näher beschrieben. Der Schlitz befindet sich dabei hinter dem Krystall. Zur Prüfung der Brauchbarkeit des Instrumentes wurde eine Messung der $K\alpha_1$ -Linie von Cu vorgenommen. (Philos. Magazine [6] 38. 647—51. November [Juli] 1919. Lund, Physikal. Lab. d. Univ.) BYK.

W. M. Thornton, Die Zündung von Gasen durch heiße Drähte. Es empfiehlt sich, ein möglichst großes Gasvolumen zu verwenden, damit die Explosionswelle sich voll ausbilden kann. Andererseits macht sich in allzu großen Gefäßen Konvektion zu stark bemerklich. Schließlich wurde ein zylindrisches Gefäß von 50 cm Inhalt gebraucht. Als Versuchsdrähte dienten solche aus Pt, Ni, Fe, W, Mo, Au u. Ag in drei Stärken zu 0,1, 0,2 und 0,3 mm Durchmesser in Längen von 3 cm, teilweise in Schleifenform; als brennbare Gase dienten H_2 , Methan, Äthan, Pentan, Methyl- und Äthylalkohol, Äthylen, A., Bzl., CO, Kohlendgas und Petroleumdampf. Die Abhängigkeit der zur Zündung erforderlichen Stromstärke vom Durchmesser des Drahtes ist für Wasserstoff als brennbares Gas bei allen Drähten nahezu geradlinig. Methan läßt sich nur sehr schwer durch irgendeinen unterhalb 1800° schmelzenden Draht zur Zündung bringen. Mit Pt ist das außer in strömendem Gase ebenfalls unmöglich. Während für Pt Drähte charakteristische Verschiedenheiten in der Zündung von H_2 , Methan, CO und Steinkohlengas auftraten, fehlt eine solche Verschiedenheit bei W-Drähten. Die Verbindungswärmen der einzelnen Gase sind ohne Einfluß auf die Zündungsstromstärke.

Alle Gase zünden mit Ausnahme von H_2 u. CO bei einer bestimmten gleichen Entw. von Wärme per em des Drahtes. Dabei scheint der Durchmesser fast gar keine Rolle zu spielen. Auch vom Gasdrucke ist die Zündung unabhängig, sowie von der Konz. des Gases. Als Quelle der Zündung kommt infolge dieser weitgehenden Unabhängigkeit von den physikalischen u. chemischen Bedingungen (mit Ausnahme von H_2) nur eine Erscheinung in Betracht, die sich entweder unmittelbar auf der Oberfläche des Drahtes oder innerhalb desselben abspielt, wo die Gas-gesetze nicht mehr gelten. Da O_2 der einzige gemeinschaftliche Bestandteil aller untersuchten Gemische ist, so sucht Vf. diesen Effekt in einer Rk. mit O_2 entweder innerhalb des Drahtes oder unter der Einw. positiver Ionen des brennbaren Gases, die gerade aus dem Drahte heraustreten. (Philos. Magazine [6] 38. 613—33. Nov. 1919. Newcastle upon Tyne Armstrong College.) BYK.

Joseph Reilly und Wilfred J. Hickinbottom, *Die Destillation wässriger Lösungen verwandter organischer Substanzen*. Die Vf. erörtern die bei der Wasserdampfdestillation auftretenden Gesetzmäßigkeiten, die sich vom NERNST'Schen Verteilungssatz ableiten lassen, und die die Grundlage bilden für ein Verf. zum Nachweis von Butter und Cocosfett. (Chem. News 119. 185. 17/10. 1919.) JUNG.

J. D. Morgan, *Flammgeschwindigkeit in entzündbaren Gasen*. Es sollte eine möglichst einfache Beziehung zwischen Flammgeschwindigkeit und dem Druck während der Verbrennung entzündlicher (inflammable) Gase gefunden werden unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit proportional dem Druck sei. Es werden 2 Versuchsvorrichtungen erörtert u. 2 Gleichungen abgeleitet, die diese Beziehung besser als die Verss. wiedergeben. (Vgl. hierzu auch MASON und WHEELER, Journ. Chem. Soc. London 111. 1044; C. 1918. I. 1125.) (Engineering 108. 535—36. 24/10. 1919.) RÜHLE.

A. M. Williams, *Die Adsorption von Gasen bei niedrigen und mäßigen Konzentrationen. I. Ableitung der theoretischen Adsorptionsisotherme und Isotherme. II. Experimentelle Bestätigung der Form der theoretischen Isoosteren und Isothermen*. Für schwache Adsorption läßt sich die Adsorptionsisotherme durch die Gleichung $\alpha = \alpha_0 c$ (1) darstellen, wobei α der adsorbierte Betrag, und c die Gleichgewichtskonz. außerhalb des Adsorbens ist. α_0 ist eine Konstante. Vf. will diese Konstante im Falle der Gase experimentell ermitteln und sie theoretisch mit anderen physikalischen Größen verknüpfen. Es wird der Fall eines Gases mäßiger Konz., bezw. Druck betrachtet. Daher wird angenommen, daß sich auf der Oberfläche des Adsorbens in einem bestimmten Volumen, das durch den Aktionsradius der Molekularkräfte bestimmt ist, die adsorbierte Substanz befindet. Für die Adsorptionsisosteren, d. h. die Linien von konstantem Wert des α wird eine Gleichung der Form erhalten $\log \alpha/c = B + A/T$, wobei A u. B zwei Konstanten. Für etwas höhere Konz. ergibt sich als Adsorptionsisotherme $\log \alpha/c = A_0 - A_1 \cdot \alpha$, wobei wieder A_0 u. A_1 zwei Konstanten sind. Die Formel für die Adsorptionsisosteren wird an Beobachtungen über A , Methan, CO_2 , NH_3 geprüft, die Adsorptionsisotherme an N_2 , Methan, CO , CO_2 . Oberhalb des kritischen Punktes erweisen sich beide Formeln in befriedigendem Maße erfüllt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 287—97. 1/11. [22/7.] 1919. Univ. Edinburg, Chem. Abt.) BYK.

A. M. Williams, *Die Adsorption von Gasen bei mäßigen und niedrigen Konzentrationen. III. Experimentelle Prüfung der Konstanten in der theoretischen Adsorptionsisotherme*. (I. u. II. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 287; vorst. Ref.) Nachdem in der vorangehenden Arbeit die theoretische Form der Adsorptionsisotherme als solche gesichert ist, erscheint es wünschenswert, zu sehen, wie weit die Konstanten mit ihren theoretischen Werten übereinstimmen. Hier existiert eine Anzahl Beobachtungen an Äthylen, CO , Methan, CO_2 , N_2 , A , die sich zu dieser Prüfung eignen. Die Werte der Konstanten erweisen sich in guter Über-

Einstimmung mit der Theorie einer dünnen Oberflächenschicht. Dabei ergibt sich eine neue Methode zur Berechnung der inneren Kohäsion eines Gases. Der Radius der Molekularkräfte ergibt sich zu $3,2-4,1 \cdot 10^{-8}$ cm. (Proc. Royal Soc. London. Serio A. 96. 298-311. 1/11. [22/7.] 1919. Univ. Edinburgh, Chem. Abt.) BYK.

George W. Todd und S. P. Owen, *Eine Dampfdruckgleichung*. Die Verdampfung wird als einfachster Fall einer heterogenen Rk. unter der Annahme behandelt, daß alle Dampfmoleküle, die auf die Fl.-Oberfläche treffen, sie auch durchdringen, und daß nur die Moleküle der Fl., deren Geschwindigkeit einen kritischen Wert überschreitet, unabhängig von dem Winkel, unter dem sie auf-treffen, hinausdringen u. dadurch frei von der Fl. in den Dampf gelangen. Ist ρ die Fl.-Dichte, p der Druck, ϑ die absol. Temp., und sind A und B zwei Konstanten, so resultiert aus diesen Annahmen eine Dampfdruckgleichung der Form

$$p = A \rho e^{-\frac{B}{\vartheta}} \left(1 + \frac{B}{\vartheta} \right)$$
, die an W., Hg, Bzl., NH_3 , Br., Ä. geprüft wird u. befriedigende Resultate ergibt. Die Konstante B läßt sich auch aus der kritischen Temp. berechnen. Die auf diese Weise gefundenen B -Werte betragen indes nur $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$ der aus den Dampfdruckformeln sich ergebenden. (Philos. Magazine [6] 38. 655-60. Nov. [August], Newcastle-upon-Tyne.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

H. C. Rentschler, *Resonanz- und Ionisationspotentialé von Elektronen in den einatomigen Gasen Argon, Neon und Helium*. Wenn sich ein Elektron in einem metallischen Dampfe bewegt, so sind zwei Arten unelastischer Stöße möglich. Die erste Art tritt ein, wenn das sich bewegende Elektron ein Elektron des Atoms verschiebt, ohne es von dem Atom zu lösen. Das Potential, durch welches das Elektron die hierzu nötige Energie erhält, bezeichnet man als Resonanzpotential. Die zweite Art des unelastischen Stoßes tritt ein, wenn das kollidierende Elektron ein Elektron des Atoms aus der Wrkgs.-Sphäre des Atoms herausdrückt und so Ionisation hervorruft.

Es wurden Verss. angestellt, um zu bestimmen, ob die einatomigen Gase Ar, Ne und He beide Arten dieses unelastischen Stoßes aufweisen. Es wurde gefunden, daß die erhaltenen Kurven beim Ar auf ein Resonanzpotential von ungefähr 12 Volt und auf ein Ionisationspotential von ungefähr 17 Volt hindeuten, während Ne und He keinen Resonanzeffekt aufweisen. (Journ. Franklin Inst. 188. 408-9. September. 1919. Aus dem Untersuchungs-lab. d. Westinghouse Electrical and Manufacturing Company.) J. MEYER.

N. Tarugi, *Einige Untersuchungen und Betrachtungen über einen speziellen Fall der Toxikologie des Phosphors*. Auf Grund eingehender experimenteller Unters. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß der Nachweis von P mit AgNO_3 -Papier in gärenden Substanzen erst nach vollständigem Aufhören der Gärung gelingt, u. zwar kann hierbei eine Gärzeit von ca. 3 Monaten verstreichen, ehe die Bräunung des Reagenspapieres eindeutig eintritt. Die B. von CO_2 und A. hat auf den vorhandenen P. gar keinen Einfluß. Wird P-haltiger Mehlteig verbacken, so verschwindet der P, so daß solches Gebäck ungiftig wird. (Boll. Chim. Farm. 58. 141-47. 30/4. 1919. Pisa, Chem.-pharm. u. toxi-kol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Kia-Lok Yen, *Eine absolute Bestimmung der Reibungskoeffizienten von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff*. Die Methode der Viscositätsbest. besteht darin, daß von zwei koaxialen Zylindern in dem zu untersuchenden Gase der äußere in rotierende Bewegung gesetzt wird, während der innere an einem rotierenden Faden aufgehängt ist. Dann wird je nach der Größe des Reibungskoeffizienten der innere Zylinder eine Ablenkung aus seiner Gleichgewichtslage um einen bestimmten Winkel erfahren. Die Methode ist derjenigen der Transpiration, durch die früher

Reibungskoeffizienten wesentlich bestimmt worden sind, überlegen. Die Versuchstemp. war 23° oder sehr nahe daran u. wurde durch einen guten Thermostaten u. eine sehr sorgfältige Regulierung der Temp. des Beobachtungsraumes aufrecht erhalten. Es wurde ganz besonders auf Reinheit der benutzten Gase gesehen, da selbst kleine Beimischungen die Viscosität sehr stark verändern. So wird die des H_2 durch 5% N_2 um etwa 25% geändert. Der aus einem KIPPSchen App. oder durch Elektrolyse erzeugte H_2 wurde zur Befreiung von Cl_2 durch konz. KOH, dann über metallisches Ca zur Absorption des N_2 über heißes Cu zur Entfernung des O_2 geleitet. Dann passierte er konz. H_2SO_4 , Stücke von KOH und P_2O_5 , endlich eine in fl. Luft getauchte Röhre mit Cocosnußkohle. Der N_2 wurde aus NH_4NO_3 u. $NaNO_2$ entwickelt. Hier geschah die Reinigung des Gases mit einer in konz. HNO_3 gel. Lsg. von Kaliumbichromat, H_2SO_4 , KOH in Stücken, erhitztem Cu und CuO; endlich wurde das Gas wieder durch eine Batterie von P_2O_5 -Röhren geleitet. Der O_2 wurde aus Natriumsuperoxyd durch Auftropfen von W. dargestellt. Zur Reinigung diente hier H_2SO_4 , KOH in Stücken, metallisches Ca, CuO, P_2O_5 . Zur Kontrolle der Reinheit des Gases wurde eine Gasanalyse ausgeführt. Allerdings ist deren Genauigkeit nicht groß genug, um die Reinheit bzgl. der Viscosität zu garantieren. Immerhin scheint sie durch die Art der Reinigung des Gases hinreichend gesichert. Als Resultat ergab sich für H_2 ein Reibungskoeffizient von $882,16 \cdot 10^{-7}$, O_2 $2042,35 \cdot 10^{-7}$, N_2 $1764,80^{-7}$. (Philos. Magazine [6] 38. 582—96. November [3/7.] 1919. Rycerson Physical Lab. Univ. Chicago.)

BYK.

H. Bechhold, *Die Löslichkeit schwerlöslicher Silberverbindungen, demonstriert an ihrer keimschädigenden Wirkung*. NÄGELIs oligodynamische Kraft ist bereits von verschiedenen Forschern zurückgeführt worden auf eine Lsg. von Metallspuren. Diese Theorie wird hier auch vorgetragen für die keimtötende Wirkg. von Filterpapierscheiben mit wl. Ag-Verbb., welche auf beimpfte Nähragarplatten gelegt worden waren. Nach einem Tag bildet sich um sie herum ein keimfreier Hof. Die Breite desselben bei den verschiedenen Verbb. ist abhängig von deren Löslichkeit u. Diffusionsvermögen. (Kolloid-Ztschr. 25. 158—61. Okt. [8/6.] 1919. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch. u. Inst. f. exp. Ther.)

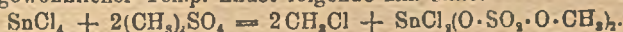
LIESEGANG.

D. Organische Chemie.

Paul Diergart, *Zur Geschichte des Zeissschen Mercaptans und seines Namens (1833)*. Geschichtliche Notizen über W. CHR. ZEISE, dessen Entdeckung des Mercaptans und über die Ableitung dieser Benennung. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 99. 281—92. Nov. [28/5.] 1919. Bonn.)

POSNER.

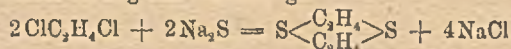
Ch. Boulin und L.-J. Simon, *Einwirkung von Stannichlorid auf Dimethylsulfat*. Die Rk. verläuft wie bei den Alkalihaloiden (vgl. GUYOT, SIMON, C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 435; C. 1919. III. 981) in zwei Phasen. Bei sehr langem Stehen bei gewöhnlicher Temp. findet folgende Rk. statt:



Das als amorpher Nd. sich ausscheidende Chlorstannylmethylsulfat wird durch wss. KOH in $Sn(OH)_4$, KCl u. methylschwefelsaures K zerlegt. Das Chlorstannylmethylsulfat zerfällt seinerseits beim Erhitzen bis auf 200° quantitativ in CH_3Cl und Stannisulfat. Die Rk. zwischen Dimethylsulfat und $SnCl_4$ wird bei 114° sehr lebhaft; bei 120° nicht übersteigenden Temp. verlaufen beide Prozesse nebeneinander. Ein Überschuß von Dimethylsulfat scheint die B. von Stannisulfat zu begünstigen und hat die Entstehung von etwas Methyläther zur Folge. Die beschriebene Rk. gestattet die Darst. von Stannisulfat bei niedrigen Temp. und dürfte sich auch zur Darst. der Sulfate anderer mehrwertiger Metalle eignen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 618—20. 6/10. 1919.)

RICHTER.

M. Gomberg, Äthylenchlorhydrin und β,β -Dichloräthylsulfid. Aus den angestellten Vers. folgt, daß Äthylenchlorhydrin leicht durch Einw. von Cl auf Äthylen in Ggw. von W. bei Temp. von 0—20° erhalten wird. Die Neutralisation der gebildeten HCl ist überflüssig u. anscheinend von Nachteil. Konz. von 15% Chlorhydrin sind erhalten, Konz. unter 8% sind zu vermeiden. Chlorhydrin, HCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl und zu geringes Rühren wirken verringern auf die Ausbeute ein. Ein Gemisch von 42,5% Chlorhydrin und 57,5% W. hat den konstanten Kp. 95,8° bei 735 mm. Verd. Chlorhydrinlsgg. lassen sich durch Dest., besonders bei Zusatz von NaCl oder $CaCl_2$, anreichern. Aus den konz. Lsgg. resultiert reines Chlorhydrin vom Kp. 128°. Durch Aussalzen kann man 70%ig. Lsgg. erhalten. Reines Chlorhydrin resultiert durch Dest., Aussalzen und Extraktion. — *Thiodiglykol.* Bei der Umwandlung von Chlorhydrin in Thiodiglykol mittels Na_2S können mit Vorteil 20%ig. Chlorhydrinlsgg. verwendet werden. Durch Verringerung der verwendeten Menge Na_2S von 4 Mol. auf 1½ Mol. erhält man reinere Prodd. Zur Herst. wird die abgewogene Menge des kristallisierten Na_2S , welches Krystallwasser enthält, direkt mit dem Chlorhydrin kurze Zeit erwärmt. Die Lsg. wird dann mit H_2SO_4 neutralisiert, das W. unter vermindertem Druck abdestilliert und die erhaltene M. zentrifugiert. Die Ausbeute beträgt 90—95%. — *β,β -Dichloräthylsulfid.* Thiodiglykol wird mit konz. HCl erwärmt. Man kann die mit H_2SO_4 neutralisierte Lsg. des Thiodiglykols direkt ohne Reinigung mit konz. HCl versetzen. Die abgesaugte Lsg. wird dann auf 60—75° erwärmt. Das Sulfid setzt sich als schweres Öl zu Boden. Man wäscht mit W. und filtriert über $CaCl_2$ oder NaCl. Die Ausbeute beträgt 90—98% auf angewandtes Chlorhydrin berechnet. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdest. Bei der Einw. von Äthylenchlorid auf Na_2S wird ein Disulfid analog der Gleichung:



gebildet. Dieser Reaktionsverlauf erklärt sich durch die Tatsache, daß β,β -Dichloräthylsulfid bei der Einw. auf Na_2S das Disulfid bildet. Wird das Sulfid gemäß der Gleichung: $2ClC_2H_4Cl + Na_2S = (ClC_2H_4)_2S + 2NaCl$ gebildet, so tritt alsbald Umwandlung in das Disulfid ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1414—31. Sept. [21/6.] 1919. Ann Arbor. [Mich.])

STEINHORST.

Joseph Reilly und Wilfred J. Hickinbottom, Intramolekulare Umlagerung der Alkylarylamine. Nicht nur die Hydrochloride der Alkylaniline unterliegen beim Erwärmen unter Druck einer Umlagerung (vgl. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 720), sondern nach Yff. auch die Additionsverb. der sekundären und tertiären Amine mit Metallsalzen. Verb. des Typs $B \cdot RCl_2$ (B = ein Molekül einer einwertigen Base, R = ein Atom eines zweiwertigen Metalls), erhalten durch Verb. der Chloride von Zn, Co und Cd mit dem sekundären Amin, geben beim Erhitzen unter Druck im Alkylkern substituierte Amine. Wenn nicht die Annahme gemacht wird, daß diese Doppelverb. HCl abspalten, so ist es schwierig, diese Umlagerungen mit der Annahme zu vereinbaren, daß Methylchlorid ein Zwischenprod. bei der B. von p-Toluidin aus Methylaminindoppelsalz ist. Anschließend theoretische Betrachtungen über das Zustandekommen dieser Umlagerungen. (Chem. News 119. 161. 26/9. 1919.)

RÜHLE.

Charles Moureu und Charles Dufraisse, Über die Stabilisierung des Acroleins. I. Die spontanen Veränderungen des Acroleins. Die Verharzung von Acrolein zu dem unl. „Disacryl“ von Redtenbacher (Liebig's Ann. 47. 141) scheint eine spontane Umwandlung zu sein, die auch an den reinsten Präparaten auftritt und bis zum völligen Verschwinden des Acroleins andauert. Der Prozeß wird außerordentlich beschleunigt durch die Anwesenheit von Verunreinigungen unbekannter Natur, wie sie im rohen Acrolein enthalten sind, und durch die An-

wendung von Wärme. Durch die Einw. des Lichtes wird die B. von Disacryl an den Gefäßwandungen so befördert, daß alle Glasgefäße früher oder später dadurch zum Springen gebracht werden, obwohl die Umwandlung mit einer Kontraktion verbunden ist. Man erhält das Disacryl in Form von leichten Flocken, feinem Pulver und an den Wandungen in harten elastischen, elfenbeinartigen MM. Geruch- u. geschmacklos, unl. in neutralen Lösungsmitteln. In frischem Zust. ist es etwas l. in konz. HNO_3 ; aus dieser Lsg. wird durch viel W. ein weißer Nd. gefällt. Beim Erhitzen zers. es sich, ohne zu schmelzen. Wird in der Kälte durch konz. H_2SO_4 , Chromsäuregemisch, rauch. HNO_2 u. kaustische Alkalien kaum angegriffen. — Außer in Disacryl vermag sich Acrolein auch in sog. lösliches Harz umzuwandeln; unter Zunahme der D. durchläuft es alle Phasen der Viscosität u. verwandelt sich schließlich in eine spröde, durchscheinende M. Die Umwandlung in Disacryl kann diesem Prozeß vorangehen, aber nicht neben ihm verlaufen. Das lösliche Harz ist sl. in Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Estern, organischen Säuren und Basen, swl. in W., KW-stoffen, Äthern. Es kann durch Erhitzen auf 100° im Vakuum von den letzten Resten Acrolein nicht befreit werden. Die B. von l. Harz findet nur in unreinem Acrolein statt; sie wird unter anderem befördert durch freie Basen, und zwar um so mehr, je stärker und je löslicher die Base in Acrolein ist, durch viele Salze, deren Löslichkeit ebenfalls von Bedeutung zu sein scheint, ferner durch H_2S , zahlreiche organische N-Verbb. und die Chlorüre von As, Sb, Bi und Sn. Auch Wärme scheint die Umwandlung zu beschleunigen. Für die Darst. eines beständigen Acroleins ist nach dem Gesagten erforderlich: 1. Zusatz eines Stabilisators gegen die B. von Disacryl, 2. möglichste Reinigung zur Vermeidung der B. von l. Harz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 621—26. 13/10. 1919.)

RICHTER.

H. P. Hood und H. R. Murdock, *Superalit*. Der Gaskampfstoff *Trichlormethylchlorformiat*, $\text{CICO}_2\text{CCl}_2$, wird von den Engländern *Diphosgen*, von den Franzosen „*Surpalite*“ und von den Amerikanern „*Superalit*“ genannt. Die Deutschen haben es in den Grünkreuzgranaten verwendet. Die letale Dosis beträgt 0,25 mg im Liter bei einer Einatmungsdauer von 30 Minuten. Seine Bedeutung als Kampfgas verdankt es seiner großen Dampf-D., seiner Fähigkeit, infolge seines hohen Kp. lange nachzuwirken, und seiner großen Giftigkeit. In Deutschland wurde dieser Stoff durch Chlorieren von Methylformiat gewonnen, in Amerika wurde es nur versuchsweise durch Einw. von Phosgen auf CH_3OH und Chlorieren des so entstandenen chlorameisensauren Methyls unter der Einw. verschiedenen Lichtes erhalten. Eine Unters. des Superalits zeigte, daß dieser Stoff durch Holzkohle und durch Eisenoxyd in Phosgen zersetzt wird. Im geschlossenen Rohr scheint sich ein Gleichgewicht einzustellen. Durch Al_2O_3 wird Superalit in CCl_4 und CO_2 zerlegt. Bei der Einw. von COCl_2 auf CH_3OH bildet sich unter anderem Dimethylcarbonat, das beim Chlorieren in *Perchlordimethylcarbonat* oder *Triphosgen* übergeht. Dieses Triphosgen zerfällt beim Erhitzen in Superalit und Phosgen. Wenn chlorameisensaures Methyl im Lichte bei geeigneten Temp. chloriert wird erhält man Monochlormethylchlorformiat vom Kp. 107° , Dichlormethylchlorformiat vom Kp. 114° und Trichlormethylchlorformiat vom Kp. 128° . Beim Chlorieren von Dimethylcarbonat erhält man nacheinander Monochlordimethylcarbonat vom Kp. 135° , Dichlordimethylcarbonat vom Kp. 178° und Hexachlordimethylcarbonat vom F. 78° . Superalit läßt sich aus Phosgen oder aus CO_2 und CCl_4 nicht synthetisch herstellen. (Journ. Physical Chem. 23. 498—512. Oktober 1919. Bureau of Mines, Katalyt. Laboratorium.)

J. MEYER.

Joseph Knox und Helen Reid Will, *Die Löslichkeit von Silberacetat in Essigsäure und von Silberpropionat in Propionsäure*. Die Löslichkeit des Silberacetats u. Silberpropionats (I. in g im l) bei 25° ändert sich stetig mit der Konz. der

entsprechenden Säuren (II. in Grammäquivalenten im l) in was. Lsg., woraus folgt, daß keine neue Phase, etwa ein saures Salz, auftritt:

$C_9H_{10}O_2$	I.	11,13	10,73	9,98	9,19	8,29	7,31	6,15	4,96	3,43	1,09
	II.	0,00	1,00	2,98	4,98	6,80	8,97	11,02	12,97	14,96	17,28
$C_9H_8O_2$	I.	9,04	8,58	8,01	7,60	6,78	5,78	4,96	3,16	2,17	
	II.	0,00	1,00	2,00	2,97	4,95	6,97	8,56	11,40	13,03	

(Journ. Chem. Soc. London 115. 853—54. Juli. [16/6.] 1919. Aberdeen, Univ. Chem. Abteilung.)

FRANZ.

A. Heiduschka und M. Gareis, *Beiträge zur Kenntnis des Melissylalkohols und der Melissinsäure*. In der Literatur findet sich sowohl für den Carnaubawachsmelissylalkohol wie für den Bienenwachsmelissylalkohol bald die Formel $C_{20}H_{32}O$, bald die Formel $C_{21}H_{34}O$. Durch die Elementaranalyse kann die Frage, welche Formel die richtige ist, nicht entschieden werden. Außerdem ergibt sich aus der Literatur aber noch die Frage, ob die dort angegebenen, voneinander abweichenden FF. des Carnaubawachsalcohols und Bienenwachsalcohols nur Zufälligkeiten sind, oder ob es sich um zwei verschiedene Stoffe handelt. Diese Fragen haben die Vff. untersucht. Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kann mit Sicherheit angenommen werden, daß der Melissylalkohol des Carnaubawachses und des Bienenwachses voneinander verschieden sind, und zwar besitzt der Bienenwachsmelissylalkohol eine CH_2 Gruppe mehr als der Carnaubawachsmelissylalkohol. Beide sind also Homologe derselben Reihe. Dasselbe gilt für die Melissinsäuren der beiden Wachsorten. Dem Carnaubawachsmelissylalkohol kommt die Formel $C_{20}H_{31}OH$, dem Bienenwachsmelissylalkohol die Formel $C_{21}H_{33}OH$ zu. Der Carnaubawachsmelissylalkohol liefert das Nitril der Bienenwachsmelissinsäure.

Praktischer Teil. Carnaubawachsmelissylalkohol, $C_{20}H_{31}OH$. Aus Carnaubawach durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge. (Als Nebenprod. erhält man einen Alkohol $C_{17}H_{26}O$ vom F. 76°) Weißes, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver. In der Hitze l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in k. CCl_4 , F. 87,5°. — Essigsäureester, $C_{22}H_{34}O_2$, farblose Schüppchen aus Ä., F. 74°. — Benzoesäureester, $C_{27}H_{38}O_2$, Krystalle aus A., F. 69,5°. — Phthalsäureester, $C_{28}H_{38}O_4$, Krystalle aus Bzn., F. 82°. — Chloressigsäureester, $C_{25}H_{36}O_2Cl$, Krystalle aus Ä. u. Bzn., F. 79,5°. — Phenylurethan, $C_{27}H_{37}O_2N$, Krystalle aus A., F. 98°. — Chlorid, $C_{20}H_{31}Cl$, Krystalle aus Ä., F. 67°. — Bromid, $C_{20}H_{31}Br$, Krystalle aus Ä., F. 68°. — Jodid, $C_{20}H_{31}J$, Krystalle aus Ä., F. 69,5°. Liefert mit KCN das Nitril der Bienenwachsmelissinsäure, $C_{25}H_{31}CN$, Krystalle aus Bzl., F. 75°. Nicht ganz rein erhalten. Liefert bei der Verseifung Bienenwachsmelissinsäure. Die freie Säure wurde auf diesem Wege nicht ganz rein erhalten. — $Pb(C_{21}H_{33}O_2)_2$, F. 114°. — Carnaubawachsmelissinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$. Aus Carnaubawachsmelissylalkohol durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Natronkalk. Krystallinisches Pulver aus Bzl., F. 90°, l. in sd. A., Bzl., wl. in Ä. — $Pb(C_{20}H_{30}O_2)_2$, F. 118°. — Bienenwachsmelissylalkohol, $C_{21}H_{33}OH$. Aus Bienenwachs durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge, F. 85,5°. In Aussehen und Löslichkeit gleicht dieser Alkohol und seine folgenden Derivate dem Carnaubawachsmelissylalkohol. — Essigsäureester, $C_{23}H_{36}O_2$, F. 70°. — Benzoesäureester, $C_{28}H_{38}O_2$, F. 66°. — Phthalsäureester, $C_{27}H_{38}O_4$, F. 81,5°. — Chloressigsäureester, $C_{28}H_{38}O_2Cl$, F. 74°. — Phenylurethan, $C_{29}H_{39}O_2N$, F. 96°. — Chlorid, $C_{21}H_{33}Cl$, F. 65°. — Bromid, $C_{21}H_{33}Br$, F. 67°. — Jodid, $C_{21}H_{33}J$, F. 68°. — Bienenwachsmelissinsäure, $C_{21}H_{32}O_2$, F. 88,5°. — $Pb(C_{21}H_{33}O_2)_2$, F. 115°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 99. 293—311. Nov. [15/6.] 1919. Würzburg, Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.)

POSNER.

J. J. Woldendorp, *Untersuchungen über Pasteurs Prinzip, betreffend den Zusammenhang zwischen molekularer und krystallographischer Dissymmetrie*. IX. Über das Kalium-Chrommalonat und seine Spaltung in optische Antipoden. (Vgl. JAEGER

und THOMAS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 93; C. 1919. I. 1003.) Nachdem JAEGER u. THOMAS das Kalium-Rhodiummalonat gespalten hatten, versuchte Vf., aber ohne Erfolg, das entsprechende Kobaltisalz zu spalten; denn dieses Salz wird selbst im Dunklen außerordentlich schnell zu dem Kobaltosalz reduziert. Dagegen gelang der Vers. beim Kalium-Chrommalonat. Allerdings macht sich auch hier schnelle Racemisation und sehr hohe Löslichkeit störend bemerklich. Zur Darst. des Racemsalzes wurde eine Lsg. von 15 g Kaliumbichromat in 35 g Malonsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei CO_2 -Entw. unter Dunkelfärbung eintritt. Man neutralisiert mit K_2CO_3 . Die bei langsamem Abdampfen entstehenden Krystalle enthalten drei Moleküle W.; sie sind triklin-pinakoidal wie das entsprechende Ferrisalz, mit dem sie aber ungeachtet verschiedener Analogien in den Winkeln nicht isomorph sind. Eine deutliche Spaltbarkeit zeigen die Krystalle nicht. Die Krystalle sind deutlich dichroitisch. Zur Aufspaltung wird das Racemsalz in Lsg. mit der berechneten Menge BaCl_2 in Ba-Salz umgesetzt, dem laut Analyse die Formel $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)_2]_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Aus dem Ba-Salz wird durch H_2SO_4 die freie komplexe Chrommalonsäure in Freiheit gesetzt. Nach Zusatz von Strychnin krystallisiert ein saures Salz der Zus. $(\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$, das wahrscheinlich ein Derivat des linksdrehenden Chrommalonatsäureions ist. Für eine Reihe von Wellenlängen werden die spezifischen und molekularen Drehungen bestimmt. Die recht beträchtlichen Abweichungen zwischen den einzelnen Beobachtungsreihen werden der Autoracemisation zugeschrieben. Durch Zusammenrühren mit KJ und wenig W. im Mörser wurde das freie Kaliumchrommalonat gewonnen. Die entgegengesetzte Antipode war auf keine Weise zu erhalten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1212—18. 29/3. 1919. März. Groningen, Lab. für anorganische und physikalische Chemie der Reichsuniversität.)

BYK.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen*. IX. *Photochemische Umwandlung isomerer Körper ineinander*. (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1918. 1228; C. 1919. I. 415.) Den von ihm gesuchten Fall kleinen Energieaufwandes bei photochemischen Vorgängen findet Vf. bei der Umwandlung von *Fumar-* in *Maleinsäure*. Allerdings scheint bei diesen beiden Säuren nicht die neben der Gleichheit der Verbrennungswärmen erforderliche Bedingung erfüllt, daß die primäre photochemische Wrkg. in dieser Umwandlung besteht. Die wss. Lss. beider Säuren wurden 10—40 Minuten lang der Bestrahlung durch die Wellenlängen 0,207, 0,253 und 0,282 unterworfen. Der Titer der Säuren ändert sich durch die Bestrahlung nicht merklich, d. h. das Licht bringt außer der Umwandlung eine merkbliche Zers. nicht hervor. Die Analyse der Lsgg. wurde durch Messung des elektrischen Leitvermögens ausgeführt. Das der Photolyse zu unterwerfende Fl.-Volumen wählte Vf. nur zu 2,49 ccm, um in mäßiger Zeit hinreichende Änderungen des Leitvermögens zu erhalten. Für so kleine Fl.-Mengen erwies sich die Konstruktion eines besonderen Widerstandgefäßes als erforderlich. Das den Elektrolyten enthaltende Rohr mußte aus Quarzglas angefertigt werden, da gewöhnliches Glas Alkali abgibt und damit das Leitvermögen verändert. Zur Kontrolle wurde das Leitvermögen der Säurelsgg. mit dem von KCl-Lsgg. verglichen. Das Leitvermögen der Gemische der Lsgg. der beiden Säuren läßt sich auch nach der Theorie der isohydrischen Lsgg. berechnen. Die Zersetzungszelle bestand ganz aus Quarz, nämlich aus einem U-förmigen Bügel aus Quarzglas, an welchem zwei 1 mm dicke Bergkrystallplatten mit Schrauben leicht angedrückt wurden. Als Rührer diente ein aus einem Quarzglasstab scharf U-förmig gebogener Bügel, den man durch einen Elektromotor in pendelnde Bewegung versetzte. Die Strahlungsmessungen wurden mit einem neuen Bolometer vorgenommen, da das alte nach siebenjährigem Gebrauch schadhafte geworden war, wie aus fortschreitenden

Widerstandsänderungen hervorging. Der Vers. ergibt die Notwendigkeit ausgiebigen Rührens. In den Fällen, in denen der absorbierte Bruchteil der auffallenden Strahlung 95—99%, beträgt, kann auf den Absorptionskoeffizienten kein Schluß gezogen werden, da die durchgelassenen Beträge zum Teil von falscher Strahlung herrühren können. Für $\lambda = 0,282$ ist Maleinsäure durchlässiger als Fumarsäure, während $\lambda = 0,207$ von 0,0001-n. Lsgg. beider Säuren gleich stark absorbiert wird. Die spezifische photochemische Wrkg. ist für Fumarsäure größer als für Maleinsäure, so daß in dem bei fortgesetzter Bestrahlung sich einstellenden stationären Zustand die Maleinsäure bevorzugt ist. Der Einfluß der Konz. ist nicht groß, doch nimmt die spezifische photochemische Wrkg. mit wachsender Konz. bei Fumarsäure zu, bei Maleinsäure ab. Die beobachteten spezifisch-photochemischen Wrkkg. in der Größenordnung von $0,03-0,13 \cdot 10^{-5}$ zeigen, daß vom Standpunkte der Quantentheorie aus nur ein kleiner Bruchteil der absorbierten Molekeln photochemisch umgewandelt wird. Hierfür bildet sich Vf. die folgende Vorstellung des Vorganges. Durch Aufnahme eines Energiequantums werden die Bestandteile des Moleküls weit auseinander getrieben, u. damit ist die primäre Wrkg. der Strahlung beendet. Es folgt ein von der Strahlung unabhängiger Vorgang, bei welchem die getrennten Teile wieder zusammengehen, wobei die meisten Molekeln wieder in die ursprüngliche Konfiguration zurückkehren, in noch höherem Maße bei der instabileren Maleinsäure als bei der stabileren Fumarsäure. Der Einfluß der Wellenlänge auf die photochemischen Wrkkg. erschöpft sich nicht in der Best. der Zahl der absorbierenden Molekeln. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 960—74. 4/12. 1919. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) BYK.

E. Henrich und W. Schenck †, *Über eine Apparatur zur elektrolytischen Zersetzung organischer Säuren bei niedriger Temperatur und mit geringen Flüssigkeitsmengen.* — Die elektrolytische Zersetzung der Alkalisalze der Citraconsäure. Der im Original abgebildete App. soll zur Elektrolyse möglichst kleiner Mengen konz. Lsgg. bei niedriger Temp. dienen. Die Zersetzungszelle stellt eine Weiterbildung der Anordnung von ELBS, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darst. chemischer Präparate, dar. Als Anode dient ein Pt Drahtnetz (3×3 cm), als Kathode ein Ni Drahtnetz (5×7 cm); beide können durch fließendes W. gekühlt werden. Zur Aufsammlung des Anodengases dient das von HENRICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4199; C. 1909. I. 315, beschriebene Gasometer; die Versuchsanordnung gestattet es außerdem, jederzeit Gasproben zu entnehmen und zu untersuchen.

Eine Lsg. von citraconsaurem Kalium, aus Citraconsäureanhydrid und w. K_2CO_3 -Lsg., wurde bei 5—6 Amp., 30 Volt und 40° der Elektrolyse unterworfen. Es entwickelten sich Allylen, CO_2 , O_2 und wenig CO und H_2 . Bei der Zers. der Alkalisalze der Citraconsäure unter gleichen Bedingungen zeigte sich, daß die Ausbeute an Allylen vom Li Salz zum Rb-Salz zunahm. (Beim Ersatz von Rb durch Cs sank die Ausbeute, vielleicht weil das Cs-Salz nicht rein war.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2120—25. 13/12. [24/9.] 1919.) ILBERG.

F. Henrich und A. Herzog, *Über die elektrolytische Zersetzung der Glutaconsäure.* Nach den Analogien mit Citracon-, Mesacon- und Itaconsäure konnte die elektrolytische Zers. des glutaconsauren K in wss. Lsg. an der Anode außer CO_2 , $CH:CH \cdot CH_2$, liefern, das die Verf. aber nicht auffanden. Sie erhielten vielmehr

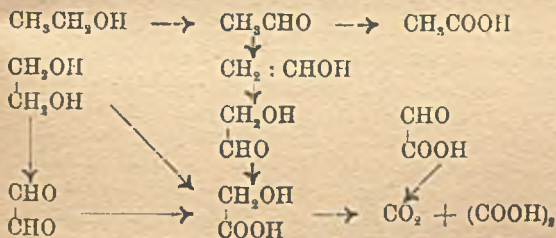
lediglich Acrolein, CO_2 und CO. Der Zerfall ist nicht auf das Schema von CRUM BROWN und WALKER, nach denen Äthylen zu erwarten wäre, zurückzuführen, sondern als anodische Oxydation aufzufassen (vgl. FICHTER, KRUMMENACHER, Helv. chim. Acta 1. 146; C. 1919. I. 345). Möglicherweise tritt intermediär $>CH \cdot CH:CH_2$ oder $CH:CH \cdot CH_2$ auf.



Apparatur zur Elektrolyse s. HENRICH, SCHENCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2122; vorsteh. Ref.). — Die Lsg. von 19,5 g *Glutaconsäure* in 25 cem W. wird mit der von 28 g K_2CO_3 in 28 g W. vermischt und bei 25–40° elektrolysiert. Zwei 100 cem-Proben des Anodengases enthielten 34,8, bzw. 40,4% CO_2 und 46,4, bzw. 40,0% O_2 . Der Rest des Gases enthielt *Acetylen* und *Acrolein*, ferner CO . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2126–30. 13/12. [24/9.] 1919.) ILBERG.

William Lloyd Evans und Homer Adkins, *Über die Oxydation organischer Verbindungen mit alkalischem Permanganat.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1267; C. 1919. III. 857.) Teil I. *Die Oxydation des Acetaldehyds.* Acetaldehyd wird mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu *Essigsäure*, *Oxalsäure* und CO_2 oxydiert. Der Logarithmus der gebildeten Menge $CH_3 \cdot COOH$ ist eine lineare Funktion des Logarithmus der Alkalikonz. innerhalb bestimmter Grenzen. Die B. der Essigsäure fällt mit steigender Alkalikonz. und steigender Temp. Diese Grenzen sind eine Funktion der Temp. Es gibt ein Minimum der Essigsäurebildung bei einer Alkalikonz., die eine Funktion der Temp. ist. Erhöhungen der Alkalimenge unterhalb dieser Konz. haben keinen Einfluß auf die B. der Essigsäure. Die bei einer konstanten Temp. aus Acetaldehyd gebildeten Mengen Oxalsäure und CO_2 sind ausgedrückt durch eine mathematische Funktion der KOH-Konzentration innerhalb bestimmter Grenzen. Das Verhältnis der gebildeten Oxalsäure zur CO_2 steigt mit steigender Temp. und steigt bei Erhöhung der Alkalikonz. Die Substanzmenge, die in Oxalsäure (oder CO_2) umgewandelt wird, verglichen mit der gesamten Menge, die in Oxalsäure und CO_2 umgewandelt wird, stellt eine einfache algebraische Funktion der Alkalikonz. dar. Die Wrkg. des Alkalis auf die Essigsäurebildung müßte bei Temp. unter 0° aufhören.

Teil II. *Die Oxydation von Äthylenglykol, Glykolaldehyd, Glyoxal, Glykolsäure und Glyoxylsäure.* Die B. von Oxalsäure und CO_2 aus *Glykol* u. polymerem *Glyoxal* bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ ist eine lineare Funktion innerhalb bestimmter definierter Grenzen der KOH-Konz. Der Logarithmus der B. von Oxalsäure und CO_2 aus *Glykolaldehyd*, *Glyoxylsäure* und wahrscheinlich aus *Glykolsäure* ist innerhalb bestimmter Grenzen eine lineare Funktion des Logarithmus der



KOH-Konz. Glykolaldehyd wird wahrscheinlich als Zwischenprod. bei der alkal. $KMnO_4$ -Oxydation des Acetaldehyds gebildet. Wahrscheinlich verläuft die Rk. der Oxydation der beiden Alkohole, Aldehyde u. Säuren nach nebenstehend. Schema. (Journ. Americ. Chem. Soc.

41. 1385–1414. September [20/6.] 1919. Columbus [Ohio]. Ohio State Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Wilhelm Schneider und Otilie Stiehler, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zuckerarten* (II). (Vgl. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1638; C. 1916. II. 560; SCHNEIDER, BEUTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2135; C. 1920. I. 203.) Bei der Einw. von H_2S auf Traubenzucker in Pyridin entsteht bei Luftabschluß eine geschwefelte Zuckerverbindung, die mit ammoniak. Silberlsg. ein in A. unl. Silbersalz liefert. Dieses ist dem Silbersalz der Thioglucose sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es im Verhältnis zu seinem Silbergehalt mehr Schwefel enthält, als sich für die Formel $C_6H_{11}O_2 \cdot SAg$ berechnet. Zur Erklärung hierfür wurde angenommen, daß bei der eingangs erwähnten Rk. Dithioglucose, $C_6H_{11}O_2S \cdot SH$, neben Monothioglucose entsteht. Da bei der Umsetzung

zwischen Zucker u. Schwefelwasserstoff W. gebildet wird, so war zu erwarten, daß in der Pyridinlsg. ein Gleichgewicht zwischen unverändertem Traubenzucker u. mehr oder weniger geschwefelten Glucosemolekülen bestehen wird, dessen Natur von der Menge des zugeführten Schwefelwasserstoffs, bezw. von dessen Einwirkungsdauer und Konz. abhängig sein wird. Die Vff. haben den Einfluß der Dauer und der Konz. des Schwefelwasserstoffs bei der Umsetzung mit Traubezucker, und anschließend mit einigen anderen Zuckern und Zuckerarten untersucht. Sättigt man eine Lösung von *d*-Glucose in Pyridin bei -10 bis -15° unter Luftausschluß mit Schwefelwasserstoff und überläßt diese Lsg. im geschlossenen Rohr bei Zimmertemp. sich selbst, so nimmt der Zucker in 3 Tagen 6,8%, Schwefel, in 12 Tagen 12,3% und in 30 Tagen 21,8% auf. Unter gleichen Bedingungen werden von *d*-Galaktose in 3 Tagen 16,3% Schwefel, in 12 Tagen 20,6%, von *d*-Mannose in 3 Tagen 20,3%, in 12 Tagen 24%, von *d*-Fructose in 3 Tagen 13,7%, in 12 Tagen 21,1%, von krystallwasserhaltiger *l*-Rhamnose in 3 Tagen 16,8%, von wasserfreier Rhamnose in 3 Tagen 19,9%, von *l*-Arabinose in 3 Tagen 21,4%, von wasserfreier Lactose in 3 Tagen 1,29%, von wasserhaltiger Maltose in 3 Tagen 1,33%, von wasserfreier Maltose in 3 Tagen 0,29% u. von Pentaacetylglucose in 3 Tagen 0,99% aufgenommen. Hiernach reagieren alle untersuchten Monosaccharide mit Schwefelwasserstoff erheblich rascher als die *d*-Glucose. Bei sämtlichen Hexosemonosacchariden übersteigt die nach genügender Einwirkungsdauer gebundene Schwefelmenge ganz bedeutend die einem Atom entsprechende, d. h. es ist in ihnen nicht nur ein Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar, sondern in einem Teil der Zuckermoleküle mindestens auch noch ein zweites. Auffallend langsam reagieren die reduzierenden Disaccharide. Wichtig für die Auffassung der Natur des Reaktionsvorganges ist die Tatsache, daß Pyridinlsgg. von α -Methylglucosid und Mannit keinen Schwefel binden. Läßt man Schwefelwasserstoff auf gleich zusammengesetzte Pyridinlsgg. von Traubenzucker in gleichen Zeitintervallen bei gewöhnlicher Temp. und, zur Erhöhung der Konz. des Schwefelwasserstoffs, bei 0° einwirken, so beträgt der Schwefelgehalt der Lsg. im ersten Falle 3,4% und im zweiten 14,58%. Hiernach ist neben der Dauer der Einw. auch die Konz. des Schwefelwasserstoffs für den Reaktionsverlauf von großer Bedeutung. Die Zus. der aus den beiden letzten Versuchen gewonnenen Silbersalze zeigt keinen Unterschied; in beiden Fällen ist der Schwefelgehalt wieder etwas höher, als dem Silbergehalt entsprechen würde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2131–35. 13/12. [9/10.] 1919. Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Emil Fischer, *Über Allyl β -glucosid*. Ausführliche Beschreibung der früher (E. FISCHER und STRAUSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2474; C. 1912. II. 1653) kurz erwähnten Darst. des Allylglucosids aus Acetobromglucose und Allylalkohol, sowie einiger bromierter Derivate des Allylglucosids u. des Allylglucosidtetraacetats. — *Allylglucosidtetraacetat*, $C_8H_{14}O \cdot C_2H_5O_2(COCH_3)_4$. 75 g Acetobromglucose und 225 g Allylalkohol werden bei 0° unter Schütteln portionenweise mit 50 g Ag_2CO_3 versetzt. Nach Aufhören der anfänglich lebhaften CO_2 -Entw. wird noch 2 Stdn. bis zur vollständigen Abspaltung des Br geschüttelt. Man filtriert von den Ag-Salzen, destilliert im Vakuum den überschüssigen Allylalkohol ab und krystallisiert den Rückstand aus etwa 100 ccm h. A. um. Feine Nadeln. Ausbeute 45 g = 63%.

$[\alpha]_D^{17} = \frac{-2,21^\circ \cdot 1,9932}{2 \cdot 0,815 \cdot 0,1025} = -26,21^\circ$. F. $80-90^\circ$, ll. in Aceton, Essigester, Chlf, Eg., CH_2OH , Ä., Bzl. und w. A., wl. in h. W., swl. in h. PAe. Bei 1-stdg. Einw. von Ozon (langsameres Durchleiten von O_3 mit 4% O_2) auf eine 5%ig. Lsg. des Allylglucosidtetraacetats in Eg. entsteht das *Tetraacetat des Glykolaldehydglucosids*, welches jedoch nur als Sirup isoliert werden konnte. Zur Isolierung wurde im Vakuum eingedampft, der zurückbleibende Sirup in Ä. gel., die äth. Lsg. mit wss.

K_2CO_3 ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Ä. zurückbleibende Sirup (1 g) färbt fuchsinschweflige Säure rot, reduziert FEHLINGSche Lsg. u. ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. und W., sl. — *Allylglucosid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_6$. 10 g Allylglucosidtetraacetat werden mit 500 g W. und 45 g $(BaOH)_2$ bei Zimmertemp. bis zur Lsg. geschüttelt. Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 , verdampft unter vermindertem Druck und extrahiert den Rückstand mit 50 ccm h. A. Der nach dem Verdampfen des A. verbleibende Sirup krystallisiert allmählich und wird aus h. Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 4,4 g:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-2,37 \cdot 2,1895}{1 \cdot 1,015 \cdot 0,1263} = -40,48^\circ.$$

Beginnt bei 98° zu sintern und schm. bei $102-103^\circ$. Das Glucosid ist etwas hygroskopisch, ll. in W., Methyl- und Äthylalkohol, sowie in h. Aceton, wl. in h. Essigäther, Ä. und Bzl. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. Br wird in wss. Lsg. sofort addiert. Emulsin bewirkt bei 36° innerhalb 24 Stdn. vollständige Hydrolyse, vgl. hierzu BOURQUELOT u. BRIEDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 439; C. 1912. II. 1458). — *Dibromid des Allylglucosidtetraacetats*, $C_6H_5Br_2 \cdot O \cdot C_6H_4O_6(COCH_3)_4$. Man fügt 5 g Br zu einer 0° gekühlten Lsg. von 10 g Allylglucosidtetraacetat in 30 ccm Chlf. Nach Abdampfen des Chlf. wird der Rückstand mit PAe. verrieben und aus viel h. Lg. oder wenig A. umkrystallisiert. Ausbeute 12,5 g:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1,07 \cdot 2,8829}{2 \cdot 0,8239 \cdot 0,1768} = -10,59^\circ.$$

Farblose, makroskopische, meist sechsseitige Prismen. F. $91-93^\circ$, ll. in Aceton, Essigester, Chlf., CH_3OH , Eg., Pyridin, w. Ä., Bzl., A., wl. in h. CCl_4 , swl. in h. PAe. und h. W. — *Bromallyl- β -glucosid*, $C_6H_4Br \cdot O \cdot C_6H_{11}O_6$. 10 g Dibromid werden mit 300 ccm W. u. 30 g $Ba(OH)_2$ bis zur Lsg. geschüttelt, nach 1-2 tägigem Stehen wird das überschüssige Ba mit CO_2 entfernt. Das Filtrat wird im Vakuum verdampft. Man extrahiert das Glucosid aus dem Rückstand mit Essigester, aus welchem es beim Einengen krystallisiert. Farblose, gut ausgebildete Prismen. Aus-

beute 4,3 g. $[\alpha]_D^{17} = \frac{-2,62 \cdot 2,3142}{1 \cdot 1,0204 \cdot 0,1195} = -49,72^\circ$. F. $127-128^\circ$, ll. in W., CH_3OH , A., h. Aceton, Essigester u. Eg, wl. in A., swl. in Chlf., Bzl. u. PAe. FEHLINGSche Lsg. wird beim Erhitzen nicht reduziert. Emulsin spaltet es leicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 3-9. 5/10. [14/7.] 1919. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

Hans Murschhauser, *Über die Einwirkung von Carbonaten der alkalischen Erden auf Traubenzucker. II. Traubenzucker und reinstes Calciumcarbonat.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. 97. 97; C. 1919. III. 988.) Während früher ein Präparat von $CaCO_3$ nach dem Arzneibuch benutzt worden war, wurden nun die Versuche mit einem Präparat „pro analys.“ von KAHLBAUM wiederholt. Die Ergebnisse waren qualitativ mit den früheren übereinstimmend, quantitativ aber etwas geringer, besonders bei den Verss. mit wss. Auszügen. Die Analyse zeigte, daß das Arzneibuchpräparat größeren Gehalt an $CaH_2(CO_3)_2$ hatte. Von einem gewissen Einfluß auf die Menge der umgewandelten Dextrose sind auch die Alkalimengen, die aus dem Glase beim Kochen aufgenommen werden können. — Daß bei der Umwandlung tatsächlich *Lävulose* entsteht, wurde durch den positiven Ausfall der SELIWANOFFSchen Rk. und nach Abtrennung der Dextrose in Form des Methylphenylhydrazons durch Identifizierung des Fructosemethylphenylosazons erwiesen. (Biochem. Ztschr. 99. 190-203. 27/11. [14/8.] 1919. Düsseldorf, Akad. Kinderklinik.) SPIEGEL.

Wilhelm Schneider und **Annemarie Beuther**, *Schwefelhaltige Disaccharide aus Galaktose.* (Vgl. SCHNEIDER, STEHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2131; C. 1920. I. 201.) I. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf d-Galaktose. Behandelt man in der früher für die Glucose angegebenen Weise d-Galaktose in

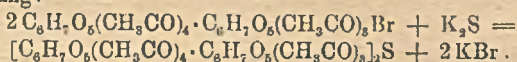
Pyridin unter Luftausschluß mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich eine krystallinische Verb. aus, die aber bei der Aufarbeitung wieder in Lsg. geht. Man erhält als Endprod. einen Sirup mit einem Schwefelgehalt von 16,48%. Das hieraus gewonnene Silbersalz besitzt ganz analoge Eigenschaften, wie das amorphe Silbersalz der geschwefelten Glucose und läßt sich ebensowenig wie dieses durch Umlösen reinigen. Nach der Analyse scheint die Silberverb. einer geschwefelten Galaktose vorzuliegen, die einen konstanten Überschuß an Schwefel enthält. Bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen gelingt es, die oben erwähnte krystallinische Verb. in ziemlich geringer Menge zu isolieren. Diese hat die Zus. $C_{12}H_{26}O_{10}S_3 + 3C_5H_5N$, enthält also Krystallpyridin, das sehr leicht abgegeben wird. Die so erhaltliche, sehr zersetzliche Verb. $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$ entsteht durch Einw. von 3 Mol. Schwefelwasserstoff auf 2 Mol. Galaktose und ist als *Trithiodi-d-galactose*, $(CH_2(OH) \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH(SH)_2)_3S$ aufzufassen. Eine Bestätigung dieser Formel wird durch die Überführung in ein Dodekaacetat erbracht, dessen Formel durch Analyse und Molulargewichtsbest. sichergestellt wird. Das optische Drehungsvermögen der Trithiodigalaktose läßt sich infolge seiner geringen Beständigkeit nicht mit Sicherheit ermitteln, scheint aber negativ zu sein. Aus der Pyridinmutterlauge der Trithiodigalaktose werden durch fraktionierte Fällung mit Ä. Prodd. erhalten, die sich von jener in ihrer elementaren Zus. nicht merklich unterscheiden, aber einen höheren F. besitzen und in Lsg. und gegen ammoniakalische Silberlsg. wesentlich beständiger sind. Das beständigste (F. 183°) von ihnen kann vielleicht als ein Isomeres, möglicherweise aber auch als ein disulfidartiges Oxydationsprod. der obigen Trithiodigalaktose aufgefaßt werden. In der B. des Trithiodisaccharids, bezw. der mit ihm isomeren Verbb. ist die Ursache des beobachteten zu hohen Schwefelgehaltes der geschwefelten Zucker, bezw. ihrer Silbersalze zu suchen. Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Zucker entstehen nicht Monothio- und Dithiozucker nebeneinander; wahrscheinlich wird als primäres Prod. nur der erstere gebildet. Bei der Aufarbeitung der ursprünglichen Lsg. wird das in ihr enthaltene Trithiodisaccharid zersetzt, so daß die aus dem sirupösen Reaktionsprod. dargestellte Silberverb. ein Gemisch von Salzen des Monothiozuckers, eines Trithiodisaccharids und anderer schwefelhaltiger Prodd. darstellt. — *Trithiodi-d galaktose*, $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$. Aus d-Galaktose in Pyridin mittels Schwefelwasserstoffs unter Kühlung durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz. Scheidet sich aus der Reaktionslsg. in farblosen Nadeln mit 3 Mol. Krystallpyridin aus, das an der Luft schnell entweicht. Die pyridinfreie Verb. ist an der Luft beständig, riecht nur schwach nach Schwefelwasserstoff, schm. unregelmäßig zwischen 139 und 142°, löst sich wenig in k. W., leicht in w. unter B. von Galaktose und H_2S . Zl. in Pyridin, ll. in ammoniak- oder pyridinhaltigem W. Kann aus keiner ihrer Lsgg. krystallinisch abgeschieden werden. Das Drehungsvermögen ist in pyridinhaltigem W. anfangs negativ ($[\alpha]_D^{20} = -0,12^\circ$ im 2-dcm-Rohr), wird beim Stehen positiv und erreicht schließlich infolge vollständiger Hydrolyse den Wert der d-Galaktose. Das gleiche Verhalten zeigt die Verb. in wss. Lsg., in welcher die Anfangsdrehung positiv ist. In verd. Säuren und Alkalien ist die Verb. sl. Wird von w. Alkalien teilweise verharzt. Die pyridinhaltige wss. Lsg. gibt mit Silbernitratlsg. einen Nd. von Ag_2S . Mit ammoniakalischer Silberlsg. und A. entsteht ein durch Ag_2S dunkel gefärbtes Silbersalz. — *Dodekaacetyltrithiodi-d-galaktose*, $C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_2)_2(S \cdot CO \cdot CH_2)_2 \cdot S \cdot C_6H_7(O \cdot CO \cdot CH_2)_2(S \cdot CO \cdot CH_2)$. Aus Trithiodigalaktose und Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 0°. Blättchen aus absol. A.; F. 157°; unl. in W.; sl. in A.; ll. in Bzl., Ä., Chlf. $[\alpha]_D^{20} = +24,8^\circ$ (0,5030 g Substanz, in Acetylentetrachlorid gelöst zu 20 ccm). — *Verb.* $C_{12}H_{26}O_{10}S_3$. Aus den Mutterlauen der Trithiogalaktose durch fraktionierte Fällung mit Ä. Pyridinhaltige Nadeln; F. 183—184°; in w. W. weniger l. als die Trithiodigalaktose. Läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren. Scheidet in pyridin-

haltigem W. mit AgNO_3 erst beim Erwärmen Ag_2S ab. — II. Synthese von schwefel-, bezw. selenhaltigen Disacchariden aus Acetobromgalaktose. (Vgl. SCHNEIDER, WREDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 795; C. 1917. II. 155.) *Octaacetylthiodi-d-galaktose*, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_4]_2\text{S}$. Aus Acetobrom-d-galaktose und Kaliumsulfid in absol. alkoh. Lsg. Nadeln aus A.; F. 200° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -5,72^\circ$ (0,8214 g Substanz, mit Acetylentetrachlorid zu 20 ccm gelöst). — *Thiodi-d-galaktose*,

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\overset{\text{O}}{\text{C}}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S}$. Aus dem Octacetat durch methylalkoh. Ammoniak. Nadeln aus W.; F. 230° ; ist in W. weniger l. als die früher beschriebene Thioisotrehalose. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -41,86^\circ$ (0,5016 g Substanz, gelöst in W. zu 10 ccm). Gleich dieser in chemischer Beziehung. Gibt mit HgCl_2 die Verbindung $2\text{HgS}, \text{HgCl}_2$. Liefert mit Kaliumäthylat oder alkoh. KOH ölige salzartige Verbb. — *Octacetylselenodi-galaktose*, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_4]_2\text{Se}$. Aus Acetobromgalaktose und Kaliumselenid in absol. A. Nadeln aus absol. A.; F. 202° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -13,4^\circ$ (0,5212 g Substanz, gelöst mit Acetylentetrachlorid zu 10 ccm). — *Selenodi-d-galaktose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{Se}$. Aus dem Octacetat durch methylalkoh. Ammoniak. Nadeln aus W. + A.; F. 228° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -36,6^\circ$ (0,5247 g Substanz, gel. in W. zu 10 ccm); gleicht in seinen Eigenschaften der Thiodigalaktose und der Selenoisotrehalose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2135–49. 13/12. [9/10.] 1919. Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Fritz Wrede, *Synthese eines schwefelhaltigen Tetrasaccharides*. Analog, wie die Synthese eines kryst. Disaccharides aus β -Acetobromglucose u. K_2S (SCHNEIDER und WREDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 793; C. 1917. II. 155) gelang die Synthese eines Tetrasaccharides bei der Einw. von K_2S auf Acetobromcellose. Es bildete sich zunächst das schön krystallisierende Tetradecaacetylthiotetrasaccharid, nach der Gleichung:



Aus diesem entsteht mit methylalkoh. NH_3 unter Abspaltung der Acetylgruppen das nicht krystallisierende Thiotetrasaccharid selbst. — *Tetradecaacetat des Dicellosylsulfids*, $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{O}_{34}\text{S}$ (Mol.-Gew. 1271). Man löst 0,8 g metallisches K in 50 ccm 98%ig. A., sättigt die eine Hälfte der Lsg. mit trockenem H_2S , vermischt die beiden Hälften, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 14 g fein gepulverter Acetobromcellose, hergestellt nach MAQUENNE und GOODWIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 854; C. 1904. II. 644). Das beim Abkühlen in feinen Nadeln kryst. Kondensationsprod. wird mit A. und W. gewaschen und aus h. A. umkryst. Ausbeute 5 g, F. 262° (unkorr.). Ll. in Chlf. und warmem Essigester, wl. in Bzl. und in h. A., swl. in k. A. und W. Durch Kochen mit Säuren erfolgt keine merkliche Veränderung. Beim Kochen mit Laugen bildet sich langsam H_2S . Die Mol.-Gew.-Best. wurde in Nitrobenzol ausgeführt $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$ (0,2873 g in Chlf. zu 5 ccm gel., $l = 2$ dm, $\alpha = -4,18^\circ$) = $-36,35^\circ$. — *Dicellosylsulfid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{20}\text{S}$ (Mol.-Gew. 682). 2 g des Acetylderivates werden in 20 ccm absol. CH_3OH bei 0° mit NH_3 ges. Nach völliger Lsg. (6 Stdn.) wartet man noch 2 Stdn., verdampft im Vakuum und nimmt den Rückstand in h. 90%ig. A. auf. Beim Abkühlen fällt das Tetrasaccharid als weißes Pulver aus, vollständige Abscheidung auf Zusatz von Ä. Amorphes Pulver aus A., nicht hygroskopisch, ll. in W., zl. in w. 90%ig. A., kaum l. in absol. A., sintert bei ca. 80° und schäumt bei ca. 100° auf, schmeckt süß. FEHLINGSche Lsg. wird beim Kochen nicht reduziert, wohl aber, wenn vorher kurze Zeit mit HCl erwärmt wird. Eine B. von CuS tritt in letzterem Fall nicht ein, die Hydrolyse erfolgt also nur an der O-Bindung des Tetrasaccharides. Bei langsamem Kochen mit alkalischer Pb-Lsg. bildet sich PbS. $[\alpha]_{\text{D}}^{16}$ (0,1138 g zu 5 ccm in W., $l = 2$ dm, $\alpha = -2,20^\circ$) = $-48,33^\circ$. Erhitzt man das Tetra-

saccharid mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, so gewinnt man ein Acetylierungsprod., das, aus A. kryst., mit dem oben beschriebenen Tetradecaacetat übereinstimmt. Versetzt man eine h. alkoh. Lsg. des Tetradecaacetats mit wss. alkoh. KOH im Überschuß, so fällt das K-Salz des Dicellosylsulfids, $C_{34}H_{40}O_{20}SK_2 + 4H_2O$ (Mol.-Gew. 830). Amorphes Pulver, F. zwischen 170 und 180°. Verliert bei 100° im Vakuum ca. 4 Mol. H_2O . (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 115—19. 1/11. [3/9.] 1919. Tübingen, Physiol.-Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Wohlgemuth, *Über den vermeintlichen Abbau der Stärke durch Formaldehyd. Schlußwort an Frl. G. Woker*. Obwohl die Einwände WOKERS (Biochem. Ztschr. 99. 307; C. 1920. I. 227) gegen die früheren Verss. des Vf. auf unerwiesenen Annahmen beruhen, berichtet dieser über drei neue Verss., bei denen die vermeintlichen Fehlerquellen vermieden waren. Auch hier ergab sich Wiedergewinnung der Stärke nach der Behandlung mit Formaldehyd in unveränderter Menge, dabei auch von unverändertem Drehungsvermögen. (Biochem. Ztschr. 99. 316—19. 27/11. [29/9.] 1919. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus, Chem. Abt.) SPIEGEL.

R. Fosse, *Bildung der Cyansäure durch Oxydation der organischen Substanzen. Ihre Identifizierung auf Grund quantitativer Bestimmung*. Die vermutete B. von Cyansäure als Zwischenprod. bei der Entstehung von Harnstoff bei der Oxydation von Glucose usw. mit $KMnO_4$ in Ggw. von NH_3 (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1164; C. 1919. III. 602) wird endgültig durch Isolierung und Analyse ihres Ag-Salzes erwiesen. Man gewinnt es nach fast völliger Neutralisierung der erhaltenen Lsg. mit HNO_3 durch Zusatz von $AgNO_3$ zunächst als flockigen Nd., aus dem es sich durch sd. W. herauslösen läßt und dann beim Erkalten des Filtrats in kleinen, weißen, schillernden Krystallen sich ausscheidet. (C. r. soc. de biologie 82. 1062—64. 18/10.* 1919.) SPIEGEL.

Erik Söderbäck, *Studien über das freie Rhodan*. Nach einem geschichtlichen Überblick über die bisherigen Verss. zur Darst. des freien Rhodans zeigt Vf., daß man bei der Einw. von Jod auf Silberrhodanid oder auf Quecksilberrhodanid in organischen Fl. Lsgg. erhält, die freies Rhodan enthalten. Die Rk. verlief in keinem der untersuchten Lösungsmittel vollständig, sondern es traten Gleichgewichte ein. In gleicher Weise kann man aus Brom u. Rhodaniden Rhodanlsgg. erhalten, doch verläuft der Vorgang hier anscheinend quantitativ. Die Lsgg. des Rhodans in organischen Lösungsmitteln sind nicht beständig, sondern scheiden beim Aufbewahren gelbe bis gelbrote amorphe Körper ab. Diese amorphen Prodd. sind kaum reine chemische Verb.; sie dürften ihrer Hauptmenge nach aus einem oder mehreren Polyrhodanen $(SCN)_x$ bestehen. Diese gehen mit starker Cyankaliumlsg. bei Zimmertemp. allmählich in rein schwarze, ebenfalls amorphe Substanzen über, deren Zus. der Formel $(CN)_xSOH$ am nächsten kommt. Schließlich gelang die Darst. von krystallisiertem Rhodan, SCN , durch Abkühlen einer mit Hilfe von Brom hergestellten 2-n. Lsg. von Rhodan in Schwefelkohlenstoff auf -70° . Hellgelbe, fast weiße Krystalle, F. ca. -2 bis -3° . Haltbar unterhalb des F. Bei Zimmertemp. schnelle Dunfelfärbung, dann Zers. unter starker Erhitzung, B. eines gelben Rauches und einer amorphen ziegelroten Verb., ll. in A. u. Ä., zll. in CS_2 und CCl_4 . Freies Rodan färbt Kupferrhodanür sofort schwarz u. liefert mit Eisenpulver unter starker Wärmeentw. Eisenrhodanid.

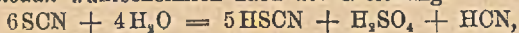
Für die Unters. der chemischen Rkk. des freien Rhodans wurden Lsgg. benutzt, die aus Bleirhodanid, Ä. und Brom oder ebenso mit CS_2 oder CCl_4 erhalten waren. Rhodan betätigt sich wenigstens ebenso stark elektronegativer wie Jod. Rk. mit freien Metallen (außer Quecksilber) erfolgt wegen der Unlöslichkeit der Rhodanide gewöhnlich erst nach Zusatz von A. Auf diese Weise wurden folgende Rhodanide erhalten: $Zn(SCN)_2$, nicht rein erhalten. — $Cd(SCN)_2$, nicht ganz rein erhalten. — $Hg_2(SCN)_2$, gelblichweißes Pulver. Mercurirhodanid entsteht nicht. —

$\text{Al}(\text{SCN})_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, farblose, sehr hygroskopische Tafeln, ll. in W. — $\text{Sn}(\text{SCN})_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, gelbe, anscheinend prismatische Krystalle. Raucht an der Luft u. riecht stechend nach Rhodanwasserstoff. Geht an der Luft in einen Sirup und dann in ein gelbes Harz über, im Vakuum in eine hellbraune, amorphe M., die begierig Ä. aufnimmt. — $\text{As}(\text{SCN})_3$, farblose Krystalle. Empfindlich gegen Feuchtigkeit. Enthält wahrscheinlich noch etwas Arsenitrioxyd oder Oxyrhodanid. Zers. sich beim Aufbewahren auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit. — Antimonrhodanid konnte nur in Lsg. erhalten werden. — $\text{Fe}(\text{SCN})_2$, dunkelviolette, krystallinische Pulver. Riecht stechend. Sehr hygroskopisch. Zerfließt an der Luft, l. in W. und A. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Manganrhodanid. Konnte nicht rein erhalten werden. Bräunlicher Sirup. — Nickelrhodanid, nicht rein erhalten. Schokoladenbraune M. Teilweise mit grüner Farbe in W. l. — $\text{Co}(\text{SCN})_2$. Alkoholverb. Dunkelblaue, krystallinische M. Verliert beim Erhitzen den A. und geht in eine gelbbraune M. über, die sich mit A. wieder blau färbt. — Silberrhodanid, grauweißer Nd. — Goldrhodanid. Aus Gold und fl. Rhodan entsteht anscheinend ein Gemisch von Auri- und Aurorhodanid. Aurirhodanid, braunrot l. in Ä. Aurorhodanid, unl. in Ä. Graugrünes Pulver, l. in Rhodankaliumlsg.

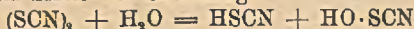
Freies Rhodan liefert in äth. Lsg. mit Quecksilberphenyl *Phenylthiocyanid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$ (farblose Fl., Kp. 232—233°) und *Phenylmercurirhodanid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Hg}\cdot\text{SCN}$. Farblose Tafeln aus A. oder Bzl., F. 231—232,5°. Färbt sich beim Aufbewahren blaßgelb. Entsteht auch aus Phenylmercurijodid und freiem Rhodan in CS_2 . Mit Zinkäthyl liefert freies Rhodan in Ä. Zinkrhodanid und *Äthylthiocyanid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$. Farblose Fl., Kp. 143—144°. Bei der Einw. von Rhodan auf Ammoniak oder auf aliphatische Amine konnten keine wohlcharakterisierten Verb. isoliert werden. Mit Anilin liefert freies Rhodan in Ä. *p*-Thiocyananilin (*Rhodananilin*), $\text{NCS}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$. Farb- und geruchlose Nadeln aus W., F. 57—57,5°, sl. in A., wl. in W. Liefert mit Salzsäure und Zinkstaub *Mercaptoanilin*. Wurde nicht in freier Form isoliert — Chlorzinkdoppelsalz des Hydrochlorids. Farblose Nadeln, zwl. in W., ll. in Salzsäure. — *p*-Aminophenyldisulfid, $(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S})_2$. Aus vorstehendem Chlorzinkdoppelsalz in alkal. Lsg. infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff. Hellgelbe, geruchlose Nadeln aus verd. A., F. 74—76°. — *p*-Rhodandimethylanilin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SCN}$. Aus Dimethylanilin und freiem Rhodan in Ä. Farb- und geruchlose Krystalle aus A., F. 73—74°, zwl. in A. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Salzsäure *p*-Mercaptodimethylanilin, das nur in alkoh. Lsg. dargestellt wurde. Diese alkoh. Lsg. liefert beim Durchleiten von Luft *p*-Dithiodimethylanilin, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}]_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 117—118°. — *Dirhodandiphenylamin*, $(\text{NCS}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$. Aus Diphenylamin u. Rhodan in Ä. Hellgrünlichgelbe Nadeln aus A., F. 120°. — *Dirhodantriphenylamin*, $(\text{NCS}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Analog aus Triphenylamin. Nadeln aus A. oder Methylalkohol, F. 115—116°. — *Rhodanphenol*, $\text{NCS}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. Aus Phenol und freiem Rhodan in Schwefelkohlenstoff. Farb- u. geruchlose Tafeln von rhombischem Habitus aus W., F. 53—54°. Entsteht auch aus dem oben beschriebenen Rhodananilin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure *p*-Oxythiophenol.

Vf. zeigt, daß die Einw. von Jod auf Silberrhodanid oder auf Quecksilberrhodanid umkehrbare Rkk. sind, deren Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln annähernd bestimmt wird. Bei der Einw. von freiem Rhodan auf Jodeadmium ist die erzeugte Jodmenge immer geringer als die von Brom direkt freigemachte, so daß die Rk. für die quantitative Rhodanbest. nicht recht brauchbar ist, doch scheint die Rk. in wss. u. alkoh. Lsg. praktisch irreversibel zu sein. Durch freies Rhodan konnten ferner verschiedene Rhodanüre in *Rhodanide* übergeführt werden. Quecksilberrhodanid, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Aus Rhodanür und Rhodan in CS_2 . Weiße Schuppen. Zinnrhodanür, $\text{Sn}(\text{SCN})_2$. Aus Stannosulfat und Blei-

rhodanid. Weiße Krystalle, zwl. in k. W., l. in A. und Salzsäure. An der Luft beständig. Liefert mit freiem Rhodan in $CS_2 + \ddot{A}$. das Ätherat des Zinnrhodanids, $Sn(SCN)_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Farblose Krystalle. Färbt sich allmählich gelb. — Kupferrhodanid, $Cu(SCN)_2$. Aus Kupferrhodanür und Rhodan. Schwarzer Nd. Mit W. reagiert freies Rhodan wahrscheinlich nach der Gleichung:



indem primär, wahrscheinlich entsprechend der Halogenatur des freien Rhodans eine Wasserspaltung im Sinne der Gleichung:



stattfindet. Bei der Einw. von Rhodan auf Quecksilbercyanid entsteht das schon lange bekannte *Cyansulfid (Rhodancyan)*, $NCSCN$. Sehr flüchtige, farblose Krystalle. Sublimiert in rhombischen Blättern, F. 62°. Riecht ähnlich dem Jodecyan. Greift die Ripen stark an. Zers. sich beim Aufbewahren. — *Nitrosylrhodanid*, $NO \cdot SCN$, entsteht offenbar bei der Einw. von salpetriger Säure auf Rhodanide oder aus Nitrosylchlorid und Rhodansilber oder durch direkte Addition von Stickoxyd und freiem Rhodan. Sehr unbeständige dunkelrote Verb., die noch nicht isoliert werden konnte. Dissoziiert schon unter -2° sehr leicht. Liefert mit Alkali sofort Rhodanid und Nitrit.

Nach dem Verhalten des Rhodans gegen Halogen muß dasselbe Nitrilstruktur $-S-C \equiv N$ besitzen. In Lsg. besteht sehr wahrscheinlich Dirhodan oder Cyandisulfid $N \equiv C-S-S-C \equiv N$. Freies Rhodan addiert Chlorwasserstoff zu „Rhodanhydrochloriden“, und zwar entsteht in CS_2 , CCl_4 , Chlf. und Bzl. nur die Verb. $(SCN)_2$, $2HCl$, während in \ddot{A} . neben dieser Verb. noch eine Verb. $(SCN)_2HCl$ entsteht. — Verb. $(SCN)_2$, $2HCl$ (*Rhodandihydrochlorid*, *Dichlorimidodithioazolidin*) (I.). Aus freiem Rhodan u. HCl in absol. \ddot{A} . Weißer, krystallinischer Nd., swl. in \ddot{A} ., Bzl., Chlf. und anderen organischen Lösungsmitteln. Wird von W. zers. In trockner Atmosphäre unbegrenzt haltbar. Färbt sich über 100° allmählich gelb bis braun, ohne zu schm. Liefert mit W. eine Verb. $(SCN)_2H_2O$ (*Rhodanhydrat*, *Carbimidodithioazolidin* (II.)). Hellgelbe Blätter oder Nadeln von rhombischem Habitus aus

I.

II.

III.

IV.



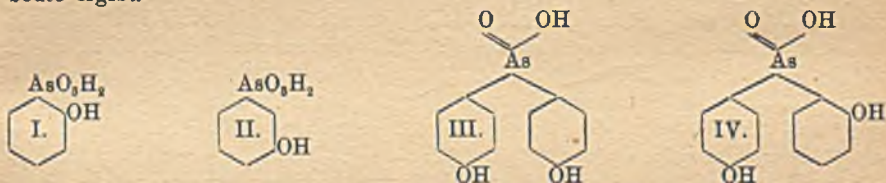
$HN : \overset{\cdot}{C} \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} Cl_2$ $HN : \overset{\cdot}{C} \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} O$ $HN : \overset{\cdot}{C} \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} : NC_6H_5$ $HN : \overset{\cdot}{C} \cdot N : \overset{\cdot}{C} Cl$
W., unl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in h. W. Zers. sich beim Erhitzen ohne zu schm. — Mit Anilin in Bzl. liefert die Verb. $(SCN)_2$, $2HCl$ das Hydrochlorid des *Thiurets* (III). — Hydrochlorid, $(SCN)_2NH_2C_6H_5 \cdot HCl$. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 214° unter Zers. — $(SCN)_2NH_2C_6H_5 \cdot HCl + 3H_2O$. Blaßgelbe Schuppen aus verd. Salzsäure. — Hydrojodid, $(SCN)_2NH_2C_6H_5 \cdot HJ + C_2H_5OH$. Hellgelbe Prismen aus A., F. 104° unter Zers. — Verb. $(SCN)_2HCl$ (*Rhodanmonohydrochlorid*, *Chlorimidodithioazol?*) (IV.?). Aus freiem Rhodan und HCl in absol. \ddot{A} . Blaßgelbe Prismen oder Tafeln von rhombischem Habitus aus \ddot{A} ., F. 69–70°, ll. in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln. Indifferent gegen W. — *Cyanamidodithiokohlen säure*, $N : C \cdot N : C(OH)(SH)$. Das Kaliumsalz entsteht aus Rhodanhydrat (*Carbimidodithioazolidin*) mit Kalilauge unter Kühlung. — $K_2C_2ON_2S$. Farblose Krystalle. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_2$ schwarzbraune Färbung und löst, namentlich in der Hitze erheblicher Mengen Schwefel. (LIEBIGS Ann. 419. 217–322. 9/12. [26/2.] 1919. Upsala, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

K. Elbs und H. Volk, *Jodierung aromatischer Amine mittels Jod und Persulfat*. Die Vff. haben die früheren Verss. über Jodierung durch gleichzeitige Einw. von Jod und Persulfat (ELBS, JAROSLAWZEW, Journ. f. prakt. Ch. [2] 88.92; C. 1913. II. 494) jetzt fortgesetzt. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß sich das Verf. für aromatische Amine und ihre Abkömmlinge wenig eignet und nur ausnahms-

weise, z. B. für die Jodierung von *p*-Toluidin, *o*- und *p*-Nitranilin als bequemes Darstellungsverf. sich empfiehlt. — Anilin liefert in starker Salzsäure mit Jod und Natriumpersulfat wenig 2,4-Dijodanilin und *p*-Jodanilin. — Jod-*p*-toluidin, $C_6H_5(NH_2)(J)^2(CH_3)^4$, entsteht in guter Ausbeute aus *p*-Toluidin in analoger Weise, farblose Nadeln. — Saures Oxalat, $CH_3 \cdot C_6H_5(J)(NH_2)C_2H_3O_4$, farblose Prismen aus Ä., F. 119° unter Zers. Acetanilid liefert in Eg. mit Jod und Persulfat kleine Mengen von *p*-Jodacetanilid und *m*-Dijodchinon, $C_6H_3N_2(J_2)^{2,6(?)}$. — *p*-Nitro-*o*-jodanilin, $C_6H_3(NH_2)(J)^2(NO_2)^4$, entsteht in guter Ausbeute aus *p*-Nitranilin in starker Salzsäure mit Jod u. Persulfat, Krystalle aus W. oder verd. Eg., F. 105°. — *p*-Nitro-*o*-jodacetanilid, $C_6H_3(NHCO \cdot CH_3)(J)^2(NO_2)^4$, weiße Nadeln mit W. oder verd. Eg., F. 128—130°. — Dijod-*o*-nitranilin, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)^2(J_2)^{1,6(?)}$, entsteht glatt in analoger Weise aus *o*-Nitranilin. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 152°. — Jodsulfanilsäure, $C_6H_3(NH_2)(J)^2(SO_3H)^4$. In analoger Weise aus Sulfanilsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 99. 269—75. Nov. [20.3.] 1919. Gießen, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, Die isomeren Oxyphenylarsinsäuren und die direkte Arsenierung des Phenols. Die Einw. der Arsensäure auf Phenol verläuft in ziemlich komplizierter Weise, neben *p*-Oxyphenylarsinsäure werden mehrere andere Prodd. gebildet. Die bisher unbekanntenen *o*- und *m*-Oxyphenylarsinsäuren (I. und II.) sind durch Diazotierung der *o*- und *m*-Arsanilsäure hergestellt. Die ortho-Säure ist die am wenigsten l. Säure und kann leicht aus W. erhalten werden. Die Löslichkeiten der *m*- und *p*-Säure unterscheiden sich wenig. Aus den Mutterlaugen der ortho-Säure ist *p,p'*-Dioxydiphenylarsinsäure (III.) isoliert, neben einer Säure, die wahrscheinlich *o,p'*-Dioxydiphenylarsinsäure (IV.) darstellt. Die Arbeit von CONANT (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 431; C. 1919. III. 327), die sich ebenfalls mit der Arsenierung des Phenols befaßt, haben Vff. erst während ihrer Unterss. kennen gelernt. Zur Herst. der *p*-Oxyphenylarsinsäure eignet sich die direkte Arsenierung des Phenols am besten, da die Methode die größte Ausbeute ergibt.

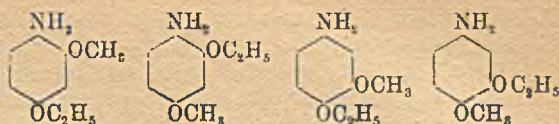


Experimenteller Teil. *o*-Oxyphenylarsinsäure, $C_6H_7O_4As = I$. 11 g *o*-Arsanilsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1583; C. 1919. I. 619) werden in 100 ccm n. HCl gel. und in der Kälte mit 50 ccm n. $NaNO_2$ -Lsg. diazotiert. Nach 1-stdg. Stehen bei Zimmertemp. wird gelinde erwärmt. Das mit Tierkohle entfärbte Gemisch wird mit 50 ccm n. NaOH behandelt. Die Säure wird beim Eindampfen in Form langer, dicker Nadeln erhalten. Aus h. W., in welchem es ll. ist, Rosetten kleiner, farbloser Nadeln. In k. W. wl. Mit $FeCl_3$ weinrote Lsgg. Die *m*- und *p*-Säure geben keine Farbrk. mit $FeCl_3$. Schnell auf 185° erhitzt, tritt Schmelzen ein, bis 196° ist keine völlige Schmelze erhalten. L. in A. und Methylalkohol, wl. in h. Aceton und Chlf. In k. Eg. wl., ll. in h. Eg. Die alkal. Lsg. ergibt mit diazotierter Sulfanilsäure eine leuchtend orangefarbene Lsg. — Na-Salz, $C_6H_6O_4AsNa \cdot 4H_2O$. Aus 50%ig. A. glänzende, hexagonale Plättchen. Ll. in W. — *m*-Oxyphenylarsinsäure, $C_6H_7O_4As = II$. 11 g *m*-Arsanilsäure werden in 100 ccm 10%ig. H_2SO_4 gel. und in der Kälte mit 3,6 g $NaNO_2$ diazotiert. Die auf 250 ccm verd. Lsg. wird auf 60° erwärmt. Nach dem Aufhören der N_2 -Entw. wird die H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ vollständig entfernt. Das Filtrat wird mit Eg. versetzt, erhitzt und dann mit Bleiacetat ausgefällt. Das Bleisalz, welches zuerst amorph ist,

wandelt sich bald in mkr. Plättchen um. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird mit 10%ig. H_2SO_4 zers. Aus wenig W. bei 0° Aggregate rhombischer Krystalle, die langsam zwischen 159 und 173° schm. Ll. in W., Methylalkohol, A. u. h. Eg. Wl. in h. Aceton. Unl. in Chlf. u. Bzl. Mit $FeCl_3$ wird keine Farbenk. erhalten. Mit diazotierter Sulfanilsäure resultiert in alkal. Lsg. eine leuchtend orangene Färbung. — *Na-Salz*, $C_6H_6O_4AsNa$. Rosetten flacher Nadeln. — *p-Oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_5O_4As$. 480 g 80%ig. wss. Arsensäure werden in einem offenen Kolben zur Entfernung des W. bis auf 150° erhitzt. Nach Zugabe von 200 g geschmolzenem Phenol wird 7 Stdn. auf 155–160° erwärmt. Durch Zusatz von 2 l W. wird das Harz ausgefällt, man versetzt dann unter Rühren mit einer starken, h. Lsg. von $Ba(OH)_2$ bis zur Neutralisation. Die filtrierte Lsg. wird zur Entfernung des Ba mit genügend H_2SO_4 versetzt und dann im Vakuum auf 1 l eingeeengt und mit NaOH neutralisiert. Durch Einengen und Ausfällen mit A. resultiert das *Na-Salz* $C_6H_5O_4AsNa \cdot 2H_2O$, durch mehrstdg. Stehen in der Kälte und Waschen mit 85%ig. A. wird das Salz gereinigt. Das Salz gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Die freie S. wird erhalten, wenn man die im Vakuum eingeengte Lsg., ohne Zusatz von NaOH, zu einem Sirup eindampft. Aus h. Eg. farblose Krystalle. Vom F. 170 bis 173°. — Die alkoh. Mutterlaugen ergeben nach dem Abdestillieren des A. und Verdünnen mit W. auf 750 ccm *o-Oxyphenylarsinsäure*, identisch mit der oben beschriebenen Säure. — *p,p'-Dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_4As$ = III. Die Mutterlaugen des Ba-Salzes der *o-Oxyphenylarsinsäure* werden mit HCl — bis die Lsg. nahezu neutralisiert ist — versetzt und dann auf ca. 1 l eingeeengt. Die abgekühlte Lsg. wird dann weiter mit HCl (1:1) versetzt, wobei ein Öl ausfällt, welches sich in überschüssiger Säure mit kongoroter Farbe löst. Das Öl wird bei längerem Stehen in der Kälte fest. Aus h., 50%ig. Eg. farblose, prismatische Nadeln. F. (unter Zers.) 250–251°. BENDA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2371; C. 1908. II. 782) gibt den F. zu 239° an. Ein nach den Angaben von BENDA hergestelltes Präparat hatte den F. 250–251° und ist mit der hier beschriebenen Verb. identisch. Die reine Säure gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Unl. in k. W., l. in h. W., woraus kurze, farblose, prismatische Nadeln erhalten werden. Ll. in h., 50- u. 95%ig. A., Eg. und k. Methylalkohol. Wl. in Ä. und Aceton. Unl. in Bzl. und Chlf. Ll. in Alkali, Alkalicarbonat u. in 10%ig. HCl. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure unter B. einer orangefarbenen Lsg. ein. — *o,p'(?)-Dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_4As$ = IV. Nach langem Stehen scheiden sich aus den wss. Mutterlaugen der *p,p'-Dioxydiphenylarsinsäure* schwere Aggregate kurzer, glänzender Krystalle aus. Man filtriert nach 48 Stdn. u. wäscht mit k. W. aus. F. 215–216° (unter Schäumen). Durch Behandeln der Mutterlauge mit Na-Acetat werden weitere Mengen dieser Säure erhalten. Aus h., 50%ig. Eg. kurze, dicke, glänzende Prismen. Mit $FeCl_3$ resultiert eine tief weinrote Färbung. Wl. in k., 50- oder 95%ig. A., ll. in der Wärme. L. in h. Eg. oder k. Methylalkohol, swl. in Aceton und Ä., unl. in Bzl. u. Chlf. Ll. in Alkali, Alkalicarbonat und 10%ig. HCl. Mit diazotierter Sulfanilsäure tritt in alkal. Lsg. Kupplung unter B. einer orangefarbenen Lsg. ein. Es sollen noch Verss. angestellt werden, ob diese Säure die *o,p'*- oder die *o,o'*-Verb. darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1440–50. Sept. [30/6.] 1919. New York City, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

STEINHORST.

Michael Heidelberger und Walter A. Jacobs, *Über Amino- und Acylamino-phenoläther*. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. einiger Amino- und Acylaminoderivate der Anisole und Phenole, sowie der einfachen Mono- u. Diäther des Brenzcatechins und Resorcins. Von besonderem Interesse sind die vier isomeren Methoxyäthoxyaniline:



F. der Base	27,5—28,5°	22,5°	55°	81,5—82°
F. des Acetaminoderivats . .	117,5—118,5°	100,5—101°	148,5—150°	145—146°
F. des Chloracetylaminoderiv.	97,5—98°	126—127°	133—134°	135,5—136°

Die beiden Resorcinderivate sind bisher unbekannt, während die beiden Aminobrenzcatechinäther in Form der Hydrochloride von WISINGER (Monatshefte f. Chemie 21. 1013; C. 1901. I. 314) erhalten sind.

Experimenteller Teil. I. *Derivate der Äther des Phenols, sowie des o- und m-Kresols.* Chloracetyl-o-anisidin, $C_9H_{10}O_2NCl = o-ClOC_6H_4NHCOCH_2Cl$. Aus der Base u. Chloracetylchlorid in verd. Eg. in Ggw. von Na-Acetat in fast quantitativer Ausbente. Aus Lg. u. dann aus absol. A. F. 48,5—49° (korr.). BECKURTS und FRERICHS (Arch. der Pharm. 253. 233; C. 1915. II. 182) geben den F. zu 51° an. — Chloracetyl-m-anisidin, $C_9H_{10}O_2NCl$. Das verwendete m-Anisidin ist nach REVERDIN und DE LUC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1537; C. 1914. II. 25) hergestellt. Die Hydrolyse des Acetylderivats wird durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 5 Tln. (1:1) HCl ausgeführt. Kp.₁₄ 131°. Die Chloracetylverb. wird auf dem üblichen Wege erhalten. Aus h. Bzl. und $\frac{1}{2}$ Vol. Lg. Büschel flacher Nadeln und langer Platten. Aus absol. A. in der Kälte F. 90,5—91,5° (korr.). Mit Ausnahme von W. und Lg. II. — Chloracetyl-o-phenetidin, $C_{10}H_{12}O_2NCl = o-C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_2Cl$. Aus 85%ig. A. hexagonale Rhomben vom F. 65,5—67,0° (korr.). In A. und Lg. weniger l. als in den anderen organischen Lösungsmitteln. — Chloracetyl-m-phenetidin, $C_{10}H_{12}O_2NCl$. Das verwendete m-Phenetidin ist aus m-Acetaminophenol und Diäthylsulfat in alkal. Lag. bei 50—60° erhalten. Kp.₂₀ 144,5°. Die Chloracetylverb. resultiert auf die übliche Weise unter Verwendung von etwas mehr verd. Eg. Aus 85%ig. A., dann aus Toluol, flache, glänzende Nadeln vom F. 125,5—126,5°. Ll. in Aceton und Chlf., etwas weniger l. in A., Ä. oder Bzl. Wl. in k. Toluol, ll. in h. Toluol, wl. in h. W. — 3-Methyl-4-methoxyacetanilid, $C_{10}H_{13}O_2N = 3,4-CH_3(CH_3)OC_6H_4NHCOCH_3$. 19 g p-Amino o-kresol (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2198; C. 1918. I. 426) werden in 170 ccm n. HCl gel. u. mit 24,5 g Essigsäureanhydrid u. 100 ccm gesättigter Na-Acetatlag. versetzt. Man schüttelt 10 Min., filtriert den Nd. des p-Acetamino-o-kresols ab und wäscht mit W. aus. Der Methyläther resultiert durch Lösen in 1,1 Äquivalent von n. KOH u. Schütteln mit einem Äquivalent von Dimethylsulfat. Man filtriert den Ä. ab und versetzt nochmals mit $\frac{1}{4}$ der Alkali- und Dimethylsulfatmenge. Aus 50%ig. A. große, perlmutterartig glänzende, hexagonale Schuppen vom F. 103—103,5°. Ll. in A., Aceton, Chlf. und Ä. Wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl. Swl. in k. W., wl. in h. W. — 3-Methyl-4-methoxyanilin. Der rohe Äther wird $\frac{1}{2}$ Stde. mit 5 Tln. HCl (1:1) gekocht. Man verd. mit W., kühlt ab u. macht mit NaOH stark alkal. Aus 50%ig. A. vom F. 59 bis 59,5°. Ll. in A., Aceton, Bzl. und Ä. Wl. in k., ll. in h. W. Aus h. Lg. dicke, fast farblose, hexagonale Platten. Mit $FeCl_3$ wird eine tief blauviolette Färbung erhalten. Die Base läßt sich leicht mit R-Salz unter tieferer Färbung diazotieren. 3-Methyl-4-methoxychloracetanilid, $C_{10}H_{12}O_2NCl$. Aus 60%ig. A. und w. Bzl. + Lg. empfindliche Nadeln vom F. 90—92°. Mit Ausnahme von Lg. in den üblichen Lösungsmitteln II. — 2-Methyl-4-methoxyanilin, $C_9H_{11}ON = 2,4-CH_3(CH_3)OC_6H_4NH_2$. 20 g p-Acetamino-m-kresol werden, wie bei der o-Verb. beschrieben, methyliert. 13 g des Acetaminoäthers werden 1 Stde. mit 65 ccm HCl (1:1) gekocht, verd. u. in der Kälte mit 25%ig. NaOH stark alkal. gemacht. Durch Ausäthern erhält man die Verb. Kp.₂₃ 144—152° (Hauptmenge 146—147°). Diamantähnliche Plättchen.

F. 13—14° (korr.). BAMBERGER und BLANGEY (LIEBIGS Ann. **390**. 174; C. 1912. II. 1014) geben den F. zu 29—30° an. — 2-Methyl-4-methoxychloracetanilid, $C_{10}H_{11}O_2NCl$. 8,7 g 2-Methyl-4-methoxyanilin werden mit einem Gemisch von 45 ccm Eg. und 45 ccm gesättigter Na-Acetatlg. versetzt. Nach Zusatz von 110 ccm 50%ig. Eg. wird eine klare Lsg. erhalten. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 7,2 ccm Chloracetylchlorid. Man versetzt dann mit dem gleichen Volumen W. Aus 85%ig. A. u. Toluol haarartige Nadeln vom F. 134,5—135,5°. In h. W. l., in k. W. unl. Wl. in k. A., l. in h. A., ll. in Aceton und Chlf. — *m*-Nitro-*p*-anisidin (3-Nitro-4-methoxyanilin), $C_8H_8O_2N_2$. B. durch Nitrieren des Acet-*p*-anisidids (D.R.P. 101778; C. 99. I. 1175) u. $\frac{1}{2}$ -stdg. Verseifen mit 25%ig. H_2SO_4 . Man verd. mit W., kühlt ab und macht stark alkal. Man äthert aus und kristallisiert aus Bzl. + Lg. um. Zweimal aus Toluol rote Prismen vom F. 57—57,5° (korr.). (In dem genannten Patent ist als F. 50° angegeben.) Weitere Reinigung erfolgt durch Ausfällen der äth. Lsg. mit Lg., wobei orangenrote Prismen und Platten vom gleichen F. resultieren. Ll. in k. Aceton, A. und Ä., weniger l. in Bzl., swl. in k. Toluol u. W., ll. in h. W. In h., 10%ig. HCl mit schwach gelber Farbe l., beim Abkühlen fallen farblose, glänzende Plättchen aus. Die Verb. läßt sich leicht unter B. eines wl., orangenroten Farbstoffs diazotieren. — 3-Nitro-4-methoxychloracetanilid, $C_9H_8O_4N_2Cl$. 5 g der vorstehenden Verb. werden in 25 ccm Eg. unter Zusatz von 25 ccm gesättigter Na-Acetatlg. chloracetyliert. Aus A., dann aus Essigäther goldgelbe, flache Nadeln vom F. 149,5—151,5°. Ll. in k. Aceton, wl. in k. Chlf., ll. in h. Chlf. Swl. in k. W., l. in h. W. — 3-Acetamino-6-methoxybenzolsulfosäure, $C_8H_{11}O_6NS$. 30 g 3-Amino-6-methoxybenzolsulfosäure (BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2110; C. 1909. II. 348) werden pulverisiert, in 147 ccm n. NaOH gel. und 10 Min. mit 18,2 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt. Man dampft im Vakuum zur Trockne, nimmt mit Aceton auf, filtriert u. wäscht mit Aceton aus. Das erhaltene getrocknete Na-Salz wird in 2 Tln. h. W. gel. und mit Tierkohle entfärbt. Die freie Säure resultiert durch Ausfällen mit dem gleichen Volumen 10%ig. HCl. Aus W., welches wenig Eg. enthält, kleine, flache Nadeln. Schnell auf 195° erhitzt, tritt bei 197—198° Aufschwellen ein, F. (unter Gasentw.) 250°. Ll. in W., wl. in h. Methylalkohol, A. u. Eg. — 3-Acetamino-6-methoxybenzolsulfamid, $C_8H_{11}O_4N_2S$. 21,7 g trockenes Natriumacetaminomethoxybenzolsulfonat werden in einem Mörser mit 16,8 g P_2Cl_5 vermengt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50° erwärmt. Nach Entweichen der HCl wird zur Entfernung des $POCl_3$ evakuiert. Der Rückstand wird in Eiswasser gegossen, der Nd. abfiltriert und 2 Tage mit 130 ccm NH_4OH (1 : 1) stehen gelassen. Aus A. schwach gelbe, radial angeordnete kleine, kompakte Krystalle. Schnell auf 230° erhitzt, F. 233—235,5°. Wl. in h. A. — 3-Amino-6-methoxybenzolsulfamid, $C_7H_{10}O_4N_2S$. 6,5 g der vorstehenden Verb. werden $\frac{1}{2}$ Stde. mit 35 ccm HCl (1 : 1) gekocht. Die abgekühlte Lsg. wird mit NH_4OH gerade alkal. gemacht und der Nd. aus 50%ig. A. umkristallisiert. Radial angeordnete, verzweigte Aggregate kleiner, cremefarbener Spindeln vom F. 184,5 bis 186,0°. Swl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ll. in h. W. und 50%ig. A. Wl. in h., 95%ig. A. L. in verd. HCl und NaOH. Die saure Lsg. läßt sich leicht diazotieren u. mit R-Salz kuppeln unter B. einer tiefroten Färbung. Mit $FeCl_3$ resultiert eine braunrote Färbung.

Derivate der Äther des 4-Aminobrenzcatechins. 3,4-Methylendioxychloracetanilid, $C_8H_8O_2NCl$ = 3,4- $CH_2O_2C_6H_3NHCOCH_2Cl$. 4 g 3,4-Methylendioxyanilinhydrochlorid (aus der Nitroverb. mit Sn + HCl in verd. A. erhalten) werden in 40 ccm 50%ig. Eg. und 20 ccm gesättigter Na-Acetatlg. gel., gekühlt und mit 3 ccm Chloracetylchlorid behandelt. Der Nd. wird mit W. gewaschen u. aus 85%ig. A. umkristallisiert. Prismatische Nadeln und glänzende Plättchen. Aus h. Toluol federartige Gebilde kleiner Nadeln vom F. 157,5—158,5°. Ll. in Aceton, l. in Chlf., wl. in k.

A. Ll. in h. A. und h. W. Mit H_2SO_4 tritt Gelbfärbung ein. — *4-Chloracetylaminogujacol*, $C_9H_{10}O_2NCl = 3,4-CH_2O(HO)C_6H_3NHCOCH_2Cl$. 16,7 g 4-Aminogujacol (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 467; C. 1919. III. 330) werden in 100 ccm Eg. und 100 ccm gesättigter Na-Acetatlg. gel., abgekühlt und langsam mit 15 ccm Chloracetylchlorid behandelt. Es wird im Vakuum eingeengt, aus 50%ig. A., dann aus W. umkrystallisiert. Rötliche, dünne, perlmutterartig glänzende Platten vom F. 113—114°. Ll. in Aceton, A. und h. W., wl. in h. Bzl., swl. in k. W. und k. Bzl. Mit $FeCl_3$ resultiert eine gelbbraune Färbung. — *5-Chloracetylaminogujacol*, $C_9H_{10}O_2NCl = 3,4-HO(CH_2O)C_6H_3NHCOCH_2Cl$. 5-Nitrogujacol (F. 104°, vgl. MAMELI [Gazz. chim. ital. 37. II. 366; C. 1908. I. 25]) wird reduziert u. die entzante Lsg. im Vakuum eingeengt. Die mit HCl (1:1) gewaschenen Krystalle erweichen bei 160° und schm. bei 180°. Mit $FeCl_3$ resultiert eine tief braunrote Färbung. 6 g des Hydrochlorids werden in 25 ccm W. gel. und auf die übliche Weise unter Zusatz von 10 ccm Eg. und 30 ccm gesättigter Na-Acetatlg. chloracetyliert. Aus W., welches wenig Eg. enthält, rötliche, hexagonale Platten und Prismen vom F. 128—148°. Aus Toluol schwach rötliche, perlmutterglänzende Plättchen vom F. 140—150°. L. in A., Essigäther, h. Bzl. und h. W. Fast unl. in k. Toluol und Bzl. — *p-Sulfophenylazo o'-äthoxyphenol*, $C_{14}H_{14}O_5N_2S \cdot 2H_2O = p-HO_3SC_6H_4N : NC_6H_3(OC_2H_5)(OH)(3',4')$. 23,1 g lufttrockenes Natriumsulfanilat (0,1 Mol.) werden in 400 ccm Eiwasser gel. und 7 g $NaNO_2$ hinzugefügt, unter Rühren wird mit 60 ccm HCl (1:1) versetzt. Das Gemisch wird langsam zu einer Lösung von 13,8 g o'-Äthoxyphenol (Guethol) bei 20° gegeben. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Rühren wird die tief orangefarbene Lsg. mit konz. HCl stark angesäuert. Der Farbstoff resultiert als glänzendes, kupfernes Aggregat von Plättchen. Man wäscht mit 1%ig. HCl u. Aceton aus. Aus h. W. dunkelrote Plättchen mit purpurfarbenem Reflex. Die wasserfreie orangefarbene Verb. schmilzt (unter Zers.) bei ca. 220°; ll. in Methylalkohol, weniger l. in absol. A.; wl. in h. Eg., swl. in k. W. unter B. des leuchtendorangeroten Hydrats. Mit konz. H_2SO_4 resultiert eine leuchtend rote Färbung. — *4-Amino-6-äthoxyphenol*, $C_8H_{11}O_2N = 4,6-H_2N \cdot (C_2H_5O)C_6H_3OH$. 72 g des vorstehenden Farbstoffs werden in 720 ccm 10%ig. wss. NH_4OH gelöst und H_2S eingeleitet. Die Lsg. wird warm und entfärbt sich. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. H_2S -Einleiten wird abgekühlt und das Aminophenol abfiltriert. Zur Reinigung wird in wenig W. suspendiert, mit HCl gelöst und die Lsg. mit Na-Acetat versetzt. Der entstandene Nd. wird mit Hilfe von Tierkohle abfiltriert und das Filtrat mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Es resultieren fast farblose, kleine, glänzende, hexagonale Plättchen vom F. 186—188°; ll. in h. Aceton und A., wl. in k. Aceton und k. A.; wl. in h. W., in Alkali mit graulila Färbung, die in Tiefviolett umschlägt, l. Mit $FeCl_3$ resultiert in alkoh. Lsg. eine olivfarbene Lsg. H_2SO_4 ruft Purpurfärbung hervor. — *4-Acetamino-6-äthoxyphenol*, $C_{10}H_{13}O_3N$. 29 g des rohen Aminophenols werden in 145 ccm warmer 50%ig. Eg. gelöst und nach dem Abkühlen mit 23 g (1,2 Mol.) Essigsäureanhydrid geschüttelt. Aus 50%ig. A. und 50%ig. Eg. farblose, perlmutterartig glänzende Plättchen vom F. 165,5—166,5°; ll. in A., mit $FeCl_3$ wird eine olivfarbene Färbung erhalten; swl. in k. W., ll. in h. W., die wss. Suspension gibt mit $FeCl_3$ eine orangene Färbung; wl. in k. Aceton und h. Bzl., l. in h. Aceton.

4-Chloracetylamino-6-äthoxyphenol, $C_{10}H_{13}O_2NCl$. Um eine klare Lsg. zu erhalten, müssen 6 Tle. 50%ig. Eg. zu dem üblichen Reaktionsgemisch gegeben werden. Aus h. Toluol wollige Nadeln vom F. 155—156°. Ll. in Aceton und in h. Chlf. u. A., wl. in k. Chlf. u. A. L. in k. Methylalkohol und h. W., swl. in h. Toluol. — *4-Acetaminogujacol*. 40 g 4-Aminogujacol werden in 200 ccm 50%ig. Eg. gel. u. mit 1,2 Mol. Essigsäureanhydrid geschüttelt. Die Lsg. wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und in wenig W. aufgenommen. Die Verb. ist identisch

mit der von JONA u. Pozzi (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3340; C. 1911 II. 1437) beschriebenen Verb. — *4-Aminoveratrol*. Die durch Methylieren von 4-Acetaminogujacol erhaltene Verb. ist identisch mit der in der Literatur beschriebenen Verb. — *3,4-Dimethoxychloracetanilid*, $C_{10}H_{12}ONCl$. 5 g 4-Aminoveratrol werden wie üblich chloracetyliert. Aus Bzl. lange, seidige Nadeln vom F. 133,5—134,5°. Ll. in Chlf. u. Aceton, wl. in k. A., ll. in h. A., l. in h. W. oder h. Bzl. — *3-Methoxy-4-äthoxyacetanilid*, $C_{11}H_{15}O_3N$ = 3,4- $CH_2O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. 16,7 g 4-Acetaminogujacol werden in möglichst wenig h. W. gelöst u. mit 95 cem n. KOH bei 45° versetzt. 12 g Diäthylsulfat werden dann unter starkem Rühren bei 45—50° hinzugefügt. Man fügt nochmals 50 cem n. KOH und 6 cem Diäthylsulfat hinzu. Aus W., dann aus Toluol lange, perlmutterartig glänzende Platten vom F. 148,5 bis 150°. Aus W. dicke Platten u. Säulen. In A. u. Aceton l., ll. in h. Bzl. und Toluol. — *3-Methoxy-4-äthoxyanilin*, $C_9H_{11}O_2N$. 14,5 g der Acetaminoverb. werden mit 70 cem 25%ig. H_2SO_4 55 Minuten gekocht. Hellgelbe, sehr viscose Fl. vom Kp_{76} 175—176°. Prismatische Nadeln vom F. 55° (korr.). Ll. in A., Bzl. u. Ä., wl. in Ig., swl. in W.; mit $FeCl_3$ tritt Braunfärbung ein, die sich beim Stehen über Weinrot in Purpurrot umwandelt. Überschüssige HCl fällt in der Kälte sehr dünne, perlmutterartig glänzende Scheiben aus. Die Verb. kann leicht diazotiert werden, die purpurrote Diazolsg. gibt beim Kuppeln mit R-Salz eine intensive purpurrote Färbung. — *3-Methoxy-4-äthoxychloracetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$. 3,5 g der Base werden in einem Gemisch von 45 cem 50%ig. Eg. u. 15 cem gesättigter Na-Acetatlg. chloracetyliert. Aus wenig 50%ig. A. lange, seidige Nadeln vom F. 133 bis 134°. Ll. in Aceton, Chlf. u. h. A., weniger l. in k. A. u. Bzl., wl. in h. W. — *4-Methoxy-5-äthoxyacetanilid*, $C_{11}H_{15}O_3N$ = 4,5- $CH_2O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. 18 g 4-Acetamino-6-äthoxyphenol werden in 100 cem n. KOH gel. u. die tiefblaue Lsg. in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat methyliert. Aus W., dann aus Toluol schwach purpurfarbene, sehr dünne, perlmutterartig glänzende Scheiben vom F. 145—146°. L. in A., Aceton und Chlf., wl. in k. Toluol, ll. in h. Toluol, swl. in k. W., wl. in h. W. — *4-Methoxy-5-äthoxyanilin*, $C_9H_{11}O_2N$. 17,5 g der Acetaminoverb. werden mit 10 Th. 25%ig. H_2SO_4 gekocht. Die klare, dunkel purpurfarbene Lsg. wird abgekühlt u. stark alkal. gemacht. Aus W. u. 50%ig. A. schwach rötliche, rhombische Krystalle vom F. 81,5—82° (korr.). Sl. in Aceton und Bzl., ll. in A. u. Ä., wl. in 50%ig. A. bei 0°, ll. in der Wärme. L. in h. W., wl. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensive violette Färbung. Eine Lsg. der Base in HCl (1:1) scheidet empfindliche, farblose Nadeln aus. In verd. HCl resultiert mit $NaNO_2$ eine purpurrote Färbung, die sich leicht in Braungrau umwandelt; die Substanz wird mit R-Salz unter B. einer tiefroten Färbung gekuppelt. — *4-Methoxy-5-äthoxychloracetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$. 5 g der Base werden in einem Gemisch von 50 cem 50%ig. Eg. u. 25 cem gesättigter Na-Acetatlg. gel., nach der Verdünnung mit 100 cem 25%ig. Eg. wird unter Abkühlung mit 4,3 cem Chloracetylchlorid behandelt. Aus A., dann aus Toluol empfindliche, wollige Nadeln vom F. 135,5—136°. Ll. in Aceton und Chlf., weniger l. in A. und swl. in k. Toluol und Bzl.; ll. beim Erwärmen. Swl. in h. W. — *Diacetyl-4-aminobrenzcatechin*, $C_{10}H_{11}O_4N$. 25 g rohes 4-Aminobrenzcatechinhydrobromid (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 467; C. 1919. III. 330) werden durch Lösen in W., welches wenige Tropfen HBr enthält, gereinigt, und wenige Gramm $SnCl_4$ hinzugefügt. Nach der Entzinnung wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 75 cem W. aufgenommen, mit 90 cem gesättigter Natriumacetatlg. versetzt u. mit 14 cem (1,1 Mol.) Essigsäureanhydrid geschüttelt. Aus 25%ig. A., der wenig Eg. enthält, dünne, glänzende, schwach rötliche, hexagonale Plättchen vom F. 187,5 bis 192°. Ll. in Aceton, wl. in A. (50%ig oder 95%ig), swl. in k. W., ll. beim Erwärmen. Mit $FeCl_3$ wird in wss. Lsg. eine graubraune Färbung erhalten. L. in

wss. Alkalien. Ein goldgelbes Nitroderivat, welches in Alkalien mit braunroter Farbe, die sich bald in Purpurrot umwandelt, l. ist, ist hergestellt. — *3,4-Diäthoxyacetanilid*, $C_{12}H_{17}O_3N = 3,4-(C_2H_5O)_2C_6H_3NHCOCH_3$. 13 g Diacetyl-4-aminobrenzcatechin werden in 150 cem W. suspendiert, die Luft im Kolben wird durch H_2 ersetzt u. dann 110 cem 2-n. KOH (3 Mol.) hinzugegeben. Nach vollständiger Lsg. versetzt man mit 16,5 cem (2 Mol.) Diäthylsulfat und erwärmt unter Schütteln und Durchleiten von H_2 . Nach dem Ausscheiden des Acetanilids werden nochmals 20 cem 5-n. KOH und 9 cem Diäthylsulfat hinzugefügt. Man gießt in Eis und krystallisiert aus 50%ig. A. um. Die gleiche Verb. resultiert durch Äthylieren von 4-Acetamino-6-äthoxyphenol (s. o.) in der beim 4-Acetaminoguaiacol beschriebenen Weise. Aus 50%ig. A. perlmutterartig glänzende Plättchen vom F. 124—125,5°. Identisch mit der von WISINGER (Monatshefte f. Chemie 21. 1015; C. 1901. I. 314) beschriebenen Verb. — *3,4-Diäthoxyanilin*, $C_{10}H_{16}O_2N$. 6,8 g der vorsteh. Verb. werden $\frac{1}{4}$ Stde. mit 35 cem HCl (1:1) gekocht. Die mit 2 Tln. W. verd. Lsg. wird abgekühlt, stark alkal. gemacht u. mit Ä. extrahiert. Aus Bzl. u. Lg., dann aus viel Lg. cremefarbene Prismen, Rhomben, dicke Platten und Nadeln vom F. 47,5—48,5°. Mit Ausnahme von Lg. in allen Lösungsmitteln, auch W., ll. Mit $FeCl_3$ gibt die wss. Lsg. eine intensive Violettfärbung. Das *Hydrochlorid* stellt empfindliche Nadeln dar. Mit $NaNO_2$ gibt das Salz eine purpurne Färbung. — *3,4-Diäthoxychloracetanilid*, $C_{12}H_{16}O_3NCl$. Die Base wird in einem Gemisch von 15 Tln. 50%ig. Eg. und 3 Tln. gesättigter Na-Acetatslg. gel. und wie üblich chloracetyliert. Aus 85%ig. A., dann aus Toluol haarartige Nadeln vom F. 122,5 bis 124,5°. Ll. in Aceton u. Chlf., wl. in k. A., swl. in k. Toluol, ll. beim Erwärmen. Unl. in k. W., l. in h. W. In konz. H_2SO_4 mit schwach grügelber Farbe l.

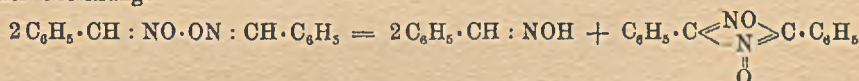
Derivate der Äther des Resorcins. *p-Sulfophenylazo-m-methoxyphenol*, $C_{11}H_{13}O_5 \cdot N_2S \cdot H_2O = p-HO_2SC_6H_4N : NC_6H_3(OCH_3)_2OH(o',p')$. Die Verb. wird in der für *p-Sulfophenylazo-o'-äthoxyphenol* (s. o.) beschriebenen Weise aus 12,4 g Resorcinmonomethyläther erhalten. Der Farbstoff ergibt aus h. W. glänzende, orangebraune, linsenförmige Plättchen. Die wasserfreie Verb. stellt ein ziegelrotes Pulver dar, welches beim Erhitzen stark nachdunkelt und bei ca. 250° stark aufschwillt. Aus absol. A. kurze, dicke, orangefarbene, mkr. Nadeln. In konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe l., in verd. Carbonaten oder Alkalien mit orangeroter Farbe l. — *4-Amino-5-methoxyphenol*, $C_7H_9O_2N = 4,5 H_2N(CH_2O)C_6H_3OH$. 24 g der vorsteh. Verb. werden in 240 cem 10%ig. NH_4OH gel. u. ein schneller Strom von H_2S bis zur Braunfärbung u. beginnenden Ausfällung eingeleitet. Aus h. Toluol schwach purpurbraune, empfindliche Nadeln vom F. 175—180°. L. in A., swl. in k. W., ll. in h. W. Die wss. Suspension gibt mit $FeCl_3$ langsam eine purpurbraune Färbung. — *4-Acetamino-5-methoxyphenol*, $C_9H_{11}O_3N$. B. durch Acetylierung der vorsteh. Verb. in 50%ig. Eg. Aus W., welches wenig Eg. enthält, u. aus Toluol schwachrote Aggregate kleiner Nadeln vom F. 169—171,5°. L. in k. A. u. Aceton, swl. in k. W., ll. in h. W. — *4-Chloracetylamino-5-methoxyphenol*, $C_9H_{10}O_3NCl$. 5 g rohes 4-Amino-5-methoxyphenol werden in 50%ig. Eg. gel. und mit Tierkohle entfärbt, nach Zusatz von 25 cem gesättigter Na-Acetatslg. zu dem Filtrat wird wie üblich chloracetyliert. Aus 50%ig. A., dann aus Essigäther farblose, perlmutterartig glänzende Plättchen vom F. 165,5—166,5°. Ll. in k. A. und Aceton, sowie in h. Essigäther u. W. Wl. in k. W., swl. in Chlf. — *p-Sulfophenylazo-m'-äthoxyphenol*, $C_{14}H_{14}O_5N_2S \cdot H_2O$. Die Verb. wird in der gleichen Weise wie die analogen Farbstoffe aus 13,3 g Resorcinmonoäthyläther hergestellt. Aus W. flache, kleine, glänzende, orangebraune, zugespitzte Nadeln und schmale Platten mit abgeschrägten Ecken. Die wasserfreie Verb. bildet ein leuchtendrotes Pulver, welches bei 250 bis 255° schwarz wird u. bis 285° nicht schmilzt. Swl. in h. absol. A. u. Eg., unl. in Aceton. In H_2SO_4 mit leuchtend orangener Farbe l. In k. W. mit gleicher Farbe

l., bei Zusatz von Alkali tritt Farbumschlag in Rot ein. — *4-Amino-5-äthoxyphenol*, $C_8H_{11}O_2N$. p-Sulfophenylazo-m'-äthoxyphenol wird in ammoniakal. Lsg. mit H_2S reduziert. Die Verb. bildet aus H_2S -haltigem W. graue, glänzende, mkr. Blättchen vom F. 152–154°. Ll. in A., h. Aceton und h. Toluol, wl. in k. Aceton, swl. in h. Chlf. Mit $FeCl_3$ gibt die wss. Suspension eine purpurrote Färbung, die allmählich tiefviolett wird. — *4-Acetamino-5-äthoxyphenol*, $C_{10}H_{13}O_3N$. 20 g 4-Amino-5-äthoxyphenol werden in 240 ccm 50%ig. Eg. gel., mit Tierkohle entfärbt und mit 15,2 ccm Essigsäureanhydrid behandelt. Aus 60%ig. A. u. 50%ig. Eg. zugespitzte Prismen vom F. 172,5–174,5°. Wl. in k. A., Aceton u. Essigäther, swl. in k. W., ll. in der Wärme. — *4-Chloracetylamino-5-äthoxyphenol*, $C_{10}H_{12}O_3NCl$. Auf die übliche Weise wird chloracetyliert. Aus 50%ig. A., mit wenig Eg., graue, filzige Nadeln. Aus Toluol perlmutterartig glänzende, federartige Aggregate grauer Platten vom F. 158,5–161°. Ll. in W. u. Aceton, wl. in Chlf., swl. in h. W., unl. in k. W. Eine alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine olivfarbene Lsg. — *2,4-Dimethoxyanilin*, $C_8H_{11}O_2N$ = 2,4-(CH_3O) $_2C_6H_3NH_2$. B. durch Methylieren von 4-Acetamino-5-methoxyphenol mit Dimethylsulfat in wss. Alkali u. Hydrolyse des resultierenden 2,4-Dimethoxyacetanilids mit HCl (1:1). Die stark alkal. gemachte Lsg. wird ausgeäthert. Aus Lg. perlmutterartig glänzende, rötliche Plättchen vom F. 32,5 bis 33,5° (korr.). Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine tiefpurpurne Färbung, während eine alkoh. Lsg. eine grüne Färbung, die sich in Violettbraun verwandelt, gibt. — *2,4-Dimethoxychloracetanilid*, $C_{10}H_{11}O_3NCl$. Aus der Base in der üblichen Weise herstellbar. Aus 50%ig. A. empfindliche Nadeln vom F. 89,5–90° (korr.). Ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von k. Lg. Unl. in k. W. — *2-Methoxy-4-äthoxyacetanilid*, $C_{11}H_{15}O_3N$ = 2,4- $CH_3O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. 4-Acetamino-5-methoxyphenol wird in w. alkal. Lsg. mit Diäthylsulfat äthyliert. Aus 25%ig. A., der wenig Eg. enthält, dann aus Bzl. + Lg. schwachrote, glänzende Plättchen vom F. 117,5–118,5°. Ll. in k. A., Chlf. u. Aceton, wl. in Ä. u. Bzl., swl. in Lg. u. W. L. in h. W. In konz. H_2SO_4 mit schwächerer Farbe l. — *2-Methoxy-4-äthoxyanilin*, $C_9H_{13}O_2N$. B. durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Hydrolyse der vorsteh. Verb. mit HCl (1:1) und Ausschütteln der alkal. gemachten Lsg. mit Ä. Aus Bzl. + Lg. schwach rötliche Rhomben vom F. 27,5–28,5° (korr.), Kp_{12} 151,5–152,5°. Ll., mit Ausnahme von Lg. in den üblichen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine violett-purpurne Färbung, die allmählich purpurfarbene mkr. Nadeln absetzen läßt. Das *Hydrochlorid* bildet Nadeln u. kurze Prismen; es ist leicht diazotierbar und kann mit R-Salz unter tiefpurpurroter Farbe gekuppelt werden. — *2-Methoxy-4-äthoxychloracetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$. B. auf die übliche Weise. Aus 85%ig. A., dann aus Lg. flache, geriefte Platten vom F. 97,5–98°. Sil. in Aceton, Chlf., Bzl. und Toluol, wl. in A., unl. in k. W., l. in h. W. — *4-Methoxy-6-äthoxyacetanilid*, $C_{11}H_{15}O_3N$ = 4,6- $CH_3O(C_2H_5O)C_6H_3NHCOCH_3$. B. durch Methylieren des 4-Acetamino-5-äthoxyphenols in der üblichen Weise. Aus 25%ig. A., der wenig Eg. enthält, dann aus Lg., schwach rote, seidige Nadeln vom F. 100,5–101°. Ll. in A., Bzl. oder Aceton, wl. in Ä., swl. in k. Lg. und k. W. Durch konz. H_2SO_4 wird die Verb. schwach gelb gefärbt. — *4-Methoxy-6-äthoxyanilin*, $C_9H_{13}O_2N$. 11,3 g der vorsteh. Verb. werden mit HCl (1:1) hydrolysiert. Dünne Platten vom F. 22,5°, Kp_0 144–144,5°. Ll. in den üblichen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine Braunfärbung, die Lsg. scheidet allmählich einen purpurroten Nd. aus. In verd. HCl resultiert mit $NaNO_2$ eine blaue Lsg., die sich mit R-Salz unter B. einer Rotfärbung kuppelt. — *4-Methoxy-6-äthoxychloracetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$. Die Base wird in der üblichen Weise chloracetyliert. Aus 50%ig. A., dann aus Toluol dicke, fast farblose, glänzende Plättchen vom F. 126–127°. Sil. in Chlf., ll. in Aceton, wl. in k. A. — *2,4-Diäthoxyacetanilid*, $C_{12}H_{17}O_3N$ = 2,4-(C_2H_5O) $_2C_6H_3NHCOCH_3$. 6,8 g 4-Acetamino-5-äthoxyphenol werden in der üblichen Weise äthyliert.

Aus 50%ig. A. seidige Nadeln vom F. 117—118°. WILL u. PUKALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1127) geben den F. zu 120,5° an. Swl. in k. W., l. in h. W. — 2,4-Diäthoxyanilin, C₁₀H₁₀O₂N. Die vorst. Verb. wird hydrolysiert. Aus Bzl. + Lg. schwach braunrote, flache Nadeln und kleine Plättchen vom F. 33,5—34° (korr.). WILL u. PUKALL (l. c.) geben 32° an. Die Verb. ist langsam diazotierbar u. wird mit B-Salz unter Purpurfärbung gekuppelt. Mit FeCl₃ gibt eine wss. Lsg. eine tiefviolette Färbung, die Lsg. scheidet allmählich dunkelviolette, mkr. Nadeln aus. — 2,4-Diäthoxychloracetanilid, C₁₂H₁₆O₂NCl. 1 g der Base wird in 5 ccm Eg. und 5 ccm gesättigter Na-Acetalsg. gel., mit 30 ccm 50%ig. Eg. verd. und wie üblich chloracetyliert. Aus 85%ig. A. empfindliche, wollige Nadeln vom F. 102—103°. L. in A., sl. in Aceton, Chlf. und Bzl., swl. in Lg. und h. W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1450—72. Sept. [5/7.] 1919. New York City, Lab. of the ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

STEINHORST.

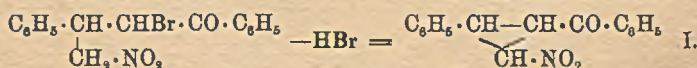
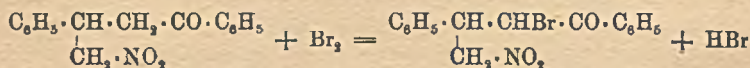
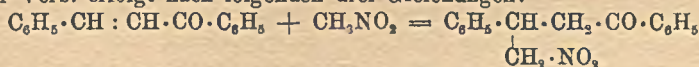
Paul Robin, *Über Benzaldoximperoxyd*. (Vgl. BOUGAULT, ROBIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 341; C. 1919. III. 1052.) Vf. konnte die Angaben von BECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1592; C. 89. II. 499) über die Zers. von Benzaldoximperoxyd durch sd. Bzl. nicht bestätigen. Kocht man 10 g mit 50 ccm Bzl. bis zur völligen Lsg. und teilt die rasch abgekühlte Fl. in zwei Teile, so fällt in dem einen beim Einleiten von HCl-Gas salzsaures β-Benzaldoxim nieder, während sich in dem anderen Teil nach dem Eindampfen Dibenzenyloxoazoxim mit Hilfe seines Jodadditionsprod. nachweisen läßt. Die Zers. verläuft daher nach der Gleichung:



Während die Oxydation von Benzaldoximperoxyd durch nitrose Gase nach BECKMANN zum Diphenylglyoximperoxyd führt, erhielt der Vf. mit Jod und Soda nur Dibenzenyloxoazoxim und dessen Spaltungsprod. 20 g Benzaldoximperoxyd wurden mit 200 ccm Bzl. und 80 g krystallisierter Soda in 300 ccm W. versetzt und nach Zugabe von 80 ccm 20%ig. Jodjodkaliumlg. unter gelegentlichem Umschütteln 1 Monat stehen gelassen. Es waren alsdann noch 6,5 g Peroxyd unangegriffen. Die davon getrennte Bzl.-Lsg. wurde verdampft und Dibenzenyloxoazoxim als Jodverb. nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 695—96. 20/10. 1919.)

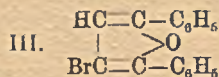
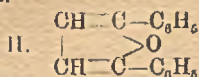
RICHTER.

E. P. Kohler und H. F. Engelbrecht, *Studien in den Cyclopropanreihen*. Teil VII.: Nitrocyclopropane. (Teil VI.: Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1249; C. 1919. III. 875.) Die Ester der Cyclopropansäuren, die entweder zwei Carboxylgruppen oder eine Carboxylgruppe und eine Ketongruppe an einem Ring C-Atom haben, werden durch Alkoholate in Verb. mit offener Kette umgewandelt. Zuweilen erfolgt die Umwandlung auch durch konz. Alkalien. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Cyclopropanderivat: dem 1-Benzoyl-2-phenyl-3-nitrocyclopropan (I.), einer Verb., die ohne Ringöffnung ein Metallerivat bilden kann. Die B. dieser Verb. erfolgt nach folgenden drei Gleichungen:



Durch Einw. von NaOH wird unter Ringaufspaltung ein β-Diketon: C₆H₅·

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gebildet. Die gebildeten Zwischenprodd. konnten nicht isoliert werden.



Experimenteller Teil. Die Kondensation von Benzalacetophenon und Nitromethan, sowie die Bromierung sind nach früheren Angaben (Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 889; C. 1916. II, 798) ausgeführt. Die FF. der isomeren α -Bromverb. (γ -Nitro- β -phenyl- α -brombutyrophenon), sind 100 und 106°, statt 100 und 86°. Die bei 100° schm. Isomere läßt sich durch Einw. von HBr auf die alkoh. Lsg. leicht in die höher schm. Isomere umwandeln. 1-Benzoyl-2-phenyl-3-nitrocyclopropan, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{I}$, 15 g geschmolzenes Kaliumacetat in A. wird zu einer Suspension von 15 g der gemischten isomeren Bromverb. in 100 cem A. gegeben. Nach 1-stdg. Stehen bei Zimmertemp. wird 1 Stde. auf dem W.-Bade erwärmt. Im Kältgemisch wird langsam mit W. verd. und tüchtig geschüttelt. Aus A. farblose Büschel kurzer Prismen vom F. 98°. Wl. in A. und Ä., ll. in h. A., Aceton und Chlf. Im Sonnenlicht tritt Verfärbung ein. — Durch Einw. von HBr auf die Cyclopropanverb. resultiert β -Nitro- γ,γ -bromphenylbutyrophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Man gibt 30 g feingepulverte Cyclopropanverb. allmählich zu 100 cem mit HBr gesättigtem Eg. Unter Erwärmen tritt Ausscheidung von Krystallen ein. Nach 1-stdg. Stehen gießt man auf Eis, wäscht mit W. und krystallisiert aus Aceton und Ä. um. Farblose Platten. F. 115–116°. Zers.-Punkt 120°. Die Verb. ist äußerst instabil. Die unreine Verb. zersetzt sich spontan. Die längere Zeit erwärmte oder dem Sonnenlicht ausgesetzte Verb. wird gelb und läßt sich durch Umkrystallisation nicht mehr reinigen. — 2,5-Diphenylfuran, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{II}$. 2 g NH_4Br werden zu einer Lsg. von 5 g der vorstehenden Bromverb. in 40 cem Methyl-A. gegeben. Bis zur völligen Lsg. wird erwärmt. Aus A., F. 90°. Identisch mit der von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 57, 954), beschriebenen Verb. — 1,5-Diphenyl-3-bromfuran, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{OBr} = \text{III}$. B. durch Erhitzen des β -Nitro- γ,γ -bromphenylbutyrophenons auf Temp. über dem F. unter Abspaltung von $\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$. Aus Methyl-A. hellgelbe, dünne Platten vom F. 77°. Die Verb. ist beständig gegen KMnO_4 und addiert 2 Atome Brom. Das vorhandene Bromatom läßt sich nicht abspalten. — Phenylacetylacetophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zur B. wird überschüssiges, konz. Na-Methylat allmählich zu einer gut gekühlten Lsg. von 10 g 1-Benzoyl-2-phenyl-3-nitrocyclopropan in möglichst wenig Methyl-A. gegeben. Nach 8-stdg. Stehen wird mit HCl angesäuert und an der Luft verdunstet. Das verbleibende Öl wird in Ä. mit einer gesättigten wss. Lsg. von Kupferacetat durchgeschüttelt. Aus der Cu-Verb. resultieren farblose Platten vom F. 54°. Identisch mit der durch Kondensation von Äthylphenylacetat und Acetophenon erhaltenen Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1379–84, September [31/5.] 1919, Cambridge, [Mass.], HARVARD-UNIV., Chem. Lab.) STEINHORST.

Joseph Knox und Helen Reid Will, Die basischen Eigenschaften des Phenanthrenchinons. (Vgl. KNOX, RICHARDS, Journ. Chem. Soc. London 115, 508; C. 1919. III, 865.) Die Löslichkeit des Phenanthrenchinons in W. und H_2SO_4 , HCl und HNO_3 verschiedener Konz. bei 25° wurde bestimmt, indem überschüssiges Phenanthrenchinon mehrere Tage mit der betreffenden Säure geschüttelt und das Ungelöste durch einen tarierten Goochtiiegel abfiltriert und gewogen wurde. In der folgenden Übersicht der erhaltenen Resultate steht hinter I. die Konz. der Säure in Grammäquivalenten im l und hinter II. die Konz. des Phenanthrenchinons in g im l:

H_2SO_4 , I.	0,00	5,97	6,19	7,00	9,48	11,6	13,7	15,1	17,1	18,6
II.	0,0075	0,0080	0,0085	0,0095	0,012	0,019	0,030	0,043	0,082	0,116

HCl I.	—	3,11	4,25	5,12	6,05	6,07	7,20	8,50	9,25	10,8
II.	—	0,012	0,016	0,023	0,029	0,031	0,046	0,058	0,088	0,157
HNO ₃ I.	—	4,26	4,54	5,02	6,15	6,66	6,70	7,20	7,45	8,30
II.	—	0,049	0,053	0,067	0,099	0,114	0,118	0,157	0,175	0,227.

In jedem Falle nimmt die Löslichkeit mit wachsender Konz. der Säure zu, was auf die B. von Oxoniumsalzen mit vierwertigem O hinweist. Wie bei den früheren Untersuch. ist bei gleicher äquivalenter Konz. der Säure die Löslichkeit in HNO₃ am größten, in H₂SO₄ am kleinsten. Bei 25° sind Phenanthrenchinon und sein Nitrat (KEHRMANN, MATTISSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 343; C. 1902. I. 590) mit 11,2-n. HNO₃ im Gleichgewicht. (Journ. Chem. Soc. London 115. 850–52. Juli. [16/6.] 1919. Aberdeen, Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

O. Gerngroß, *Über Benzoylderivate des Histidins und Histamins*. Nach der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1908; C. 1913. II. 511) beschriebenen Methode zur Einführung des Benzoylrestes in die 1-Stellung des Imidazolringes gelingt es auch, das Histidin und das β -Imidazolyläthylamin zu benzoylieren. Beim Histidin war die Einführung des Benzoylrestes in den Imidazolrest erst nach vorübergehender Veresterung möglich. Eine Einführung des Benzoylrestes in die Imidazolgruppe (Esostelle) ohne gleichzeitige Benzoylierung der extranucleären Aminogruppe (Exostelle) war weder beim Histidin, noch beim Histamin möglich. Die Benzoylierung des Imidazolringes schloß also stets eine Benzoylierung der Aminogruppe in sich, Jedoch gelang nach SCHOTTEN-BAUMANN die Darst. des Esomonobenzoylhistamins C₂H₉N₃·C₂H₄·NH·CO·C₆H₅. Der Dibenzoylhistidinmethylester u. noch mehr das Dibenzoylhistamin sind labile Körper, welche die Esobenzoylgruppe allmählich abspalten, wobei dann die anfänglich nicht vorhandene Diazork. wieder auftritt. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß die Iminogruppe des Imidazolringes an der peptidartigen Verkettung der Aminosäuren teilnimmt. Das Exobenzoylhistamin eignet sich zur Isolierung des Histamins aus Fäulnisgemischen.

Exo-Benzoyl-l-histidin = *l*- α -Benzoylamino, β -[Imidazolyl-4,(5)]propionsäure, C₁₈H₁₉O₃N₃. Die bereits von FRANKEL (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 156; C. 1906. I. 1616) und PAULY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2254; C. 1910. II. 739) beschriebene Verb. erhält man bei Verwendung von 1½ Mol. Benzoylchlorid und einem Minimum an Lösungsmitteln unmittelbar aus dem alkal. Reaktionsgemisch durch Neutralisation mit HCl und Essigsäure in einer Ausbeute von 78%. Derbe Stäbchen aus h. W., F. 247°. [α]_D²⁰ in 0,03%ig. wss. Lsg. bei Ggw. von 2 Mol. HCl = -46,56°. Die Verb. ist gegenüber Säuren sehr beständig, sie wird durch 24-stdg. Kochen mit der 15-fachen Menge 20%ig. HCl unter B. von l-Histidin hydrolysiert. Die Verb. enthält 1 Mol. H₂O, welches bei 100° nur zum geringen Teil entweicht. Beim Kochen mit der 40-fachen Menge abs. A. erfolgt teilweis Lsg. und Abscheidung voluminöser verfilzter Nadelchen der wasserfreien Verb. — *Exo-Benzoyl-l-histidinmethylester* = *l*- α -Benzoylamino, β -[Imidazolyl-4(5)]propionsäuremethylester, C₁₈H₁₇O₃N₃. Man leitet in eine Suspension von 2,7 g wasserfreiem Benzoylhistidin in 27 cem CH₃OH u. HCl bis zur Sättigung, kocht 2 Min. u. dampft ein. Nach möglicher Entfernung der HCl löst man in wenig W. und macht mit NH₃ schwach alkal. Es krystallisieren große, zu Drusen vereinigte Prismen, F. 159°, l. in h. W., ll. in k. CH₃OH, l. in 3 Tln. h. A., ll. in h. Aceton u. Essigester, wl. in Bzl. u. Chlf., swl. in h. Ä. Die Verb. reagiert schwach alkal. — *Eso-Exo-Dibenzoyl-l-histidinmethylester* = *l*- α -Benzoylamino- β -[l-Benzoylimidazolyl-4(5)]propionsäuremethylester, C₂₁H₁₉O₄N₃. Man schüttelt 2 Tage lang 1,02 g Benzoylhistidinmethylester in 20 cem trockenem Bzl. mit 0,21 cem C₆H₅COCl, filtriert von dem abgeschiedenen amorphen Exo-Histidinmethylesterchlorhydrat u. verdampft die benzolische Lsg., der sirupöse Rückstand krystallisiert bei Zusatz von Ä. und PAe. Ausbeute 0,6 g atlasglänzende Platten aus 50%ig. A. Seidenglänzende

Lamellen und prismatische Nadeln aus Chlf. + PAe., oder Bzl. und PAe., sl. in Aceton, A., Essigester, Chlf. u. Bzl., weniger l. in Ä., u. h. Lg., F. 108–109°, unl. in k. W. Mit Diazobenzolsulfosäure entsteht in alkal. Lsg. keine Fällung. Beim Kochen bildet sich allmählich das ll. benzoesaure Salz des Exo-Benzoylhistidineresters. Langsam erfolgt die Umwandlung auch schon in der Kälte, rasch in alkal. Lsg., weniger rasch in Sodalsg. $\frac{1}{6}$ -n. Essigsäure verändert die Substanz kaum, $\frac{1}{10}$ -n. HCl spaltet rasch Benzoensäure ab. — *Exo-Benzoylhistamin* = *N*- $\{\beta$ -*Imidazolyl-4(5)-Äthyl*\}-benzamid, $C_{11}H_{14}ON_3$. 0,8233 g gepulverte Histaminbase werden in 15 ccm getrocknetem Chlf. mit 0,4 ccm C_6H_5COCl in 12 ccm Chlf. versetzt und 10 Stdn. geschüttelt. Vom ausgeschiedenen Histaminchlorhydrat wird abfiltriert u. das Chlf. verjagt. Der zurückbleibende Sirup krystallisiert aus Chlf. + PAe. Ausbeute 0,7 g. Krystalle aus A. + PAe., F. 147°, sl. in CH_3OH , zll. in A., l. in Chlf., wl. in Aceton u. Bzl., swl. in Essigester, fast unl. in Ä. u. PAe. Derbe Krystalldrusen von sechseckigen Prismen u. Platten aus kochendem W., ll. in HCl. Der Benzoylrest wird erst durch mehrstündiges Kochen mit 20%ig. HCl abgespalten. Das Monochlorhydrat $C_{11}H_{14}ON_3 \cdot HCl$ entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Eso-Exo-Dibenzoylhistamins (vgl. unten), sl. in W. und CH_3OH , ll. in A., swl. in Essigester und Aceton. Das Benzoat $C_{10}H_{13}N_3O_2$ bildet sich als Zersetzungsprod. des Dibenzoylhistamins oder durch Lösen molekularer Mengen von Exo-Benzoylhistamin und Benzoensäure in der fünffachen Menge h. Essigesters. 4- u. 6-seitige lanzettenförmige Nadeln aus Essigester. F. 105–106°, sl. in W. u. Chlf., zl. in Aceton u. Essigester, unl. in Ä. — *Eso-Exo-Dibenzoylhistamin* = *N*- $\{\beta$ -*[l-Benzoylimidazolyl-4(5)-Äthyl*\}-benzamid, $C_{10}H_{17}N_3O_2$. Man suspendiert 1 g gepulvertes u. getrocknetes Exo-Benzoylhistamin in 20 ccm trockenem Bzl. u. schüttelt mit 0,27 ccm C_6H_5COCl 12 Stdn. lang; filtriert vom abgeschiedenen Exo-Benzoylhistaminchlorhydrat u. verdampft das Bzl. Es hinterbleiben 0,6 g atlasglänzende Krystalle, unl. in W. ohne Diazork. Beim Krystallisieren aus 50%ig. Ä. erfolgt teilweise Zers., sl. in Chlf., Aceton, Bzl. u. A., ll. in Essigester, zll. in Ä., wl. in PAe., unl. in h. Lg., schmale dünne, vierseitige Platten aus Essigester, Chlf. u. A. bei Zusatz von PAe. Beim längeren Stehen an der Luft verwandelt es sich in benzoesaures Exo-Benzoylhistamin. $\frac{1}{10}$ -n. HCl spaltet den Eso-Benzoylrest rasch ab.

β -Imidazolyl-dichlorhydrat, $C_6H_6N_3 \cdot 2HCl$. B. durch 10-stdg. Kochen von Exo-Benzoylhistamin mit der 15-fachen Menge 20%ig. HCl. F. 242° unter geringfügiger Bläschenbildung. Das Monochlorhydrat, $C_6H_6N_3 \cdot HCl$, entsteht als Nebenprod. bei der Benzoylierung des Histamins in Chlf.-Suspension. Krystalle aus der 25-fachen Menge abs. A., F. 193°, sl. in W. mit alkal. Rk., ll. in CH_3OH , wl. in Methylalkohol, swl. in Aceton, unl. in Essigester. Dinitrat, $C_6H_6N_3 \cdot 2HNO_3$, unl. in A., ll. in W. Aus W. + A. derbe, sechsseitige Platten, ll. in CH_3OH , unl. in Aceton, Essigester, Ä. u. A., F. 149–150°. Das Exo-Benzoylhistamin war durch Benzoylieren der Fäulnisflüssigkeit von 8 g Histidinchlorhydrat nach SCHOTTEN-BAUMANN erhalten worden. Die Fäulnis erfolgte nach ACKERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 504; C. 1910. II. 35). Nach neuntägiger Fäulnis wurde die schwach basische Lsg. filtriert, mit 32 ccm HCl angesäuert, auf 100 ccm konz. Nach dem Behandeln mit Blutkohle konz. man auf 15 ccm, versetzt mit 2,5 ccm 40%ig. NaOH u. läßt unter Rühren bei 0° stehen, dann läßt man 5,4 ccm C_6H_5COCl , gel. in 50 ccm Ä. u. 74 ccm 16%ig. NaOH, zufließen. Die ausgeschiedene Benzoylverb. wird aus h. A. umkrystallisiert. Ausbeute 4 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 50–63. 5/10. [5/8.] 1919. Berlin. Technisch-chem. Lab. der techn. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Fred Vlès, Bemerkungen über die spektralen Eigenschaften einiger Hämoglobine von Gliederwürmern. Zwischen den Oxyhämoglobinen, reduzierten Hämoglobinen u.

Methämoglobinen gewisser Gliederwürmer (*Arenicola piscatorum* Lk., *Marphysa sanguinea* Quatref., *Lombricus terrestris* L.) und denen der Säugetiere machen sich in den Absorptionskoeffizienten für die verschiedenen Wellenlängen Unterschiede geltend, die wahrscheinlich nur durch eine abweichende Struktur erklärt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 303—5. 11/8. 1919.) SPIEGEL.

E. K. Nelson, *Konstitution des Capsaicins*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1115; C. 1919. III. 783.) *Vanillylamin* ist *4-Oxy-3-methoxybenzylamin*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1472. September 1919.) STEINHORST.

F. F. Nord. *Über die katalytische Hydrierung von Cholesterin und Cholesterylen*. Die Hydrierungen werden mittels der nach SKITA und MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3585; C. 1913. I. 397) hergestellten kolloidalen Pt-, bzw. Pd-Lösung in Aceton vorgenommen. Cholesterin verbrauchte dabei schon in ca. 20 Min. die für eine Doppelbindung berechnete Menge H_2 unter B. des *Dihydrocholesterins* (vgl. WILLSTÄTTER und MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2199; C. 1908. II. 390). *Cholesterylen* wurde zu *Cholestan* hydriert, Sdp_{12} 269—271°, $[\alpha]_D^{15} = 43,32^\circ$. (Biochem. Ztschr. 99. 261—66. 27/11. [4/9.] 1919. Karlsruhe i. B., Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

E. Herzfeld und R. Klinger, *Studien zur Chemie der Eiweißkörper. Über den artspezifischen Bau des Eiweißes*. Spekulative Betrachtungen auf Grund der Artspezifität, Immunitätserscheinungen usw. Die Eiweißteilchen sollen aus lauter molekularen Schichten von genau gleicher Zus., „Elementarscheiben“, bestehen, in sich fest zusammenhängenden und dabei ganz flachen Schichten. Inwiefern diese Vorstellung die schwierigsten Probleme zu klären geeignet sein soll, muß im Original nachgelesen werden. (Biochem. Ztschr. 99. 204—18. 27/11. [21/8.] 1919. Zürich, Med. Klinik, Chem. Lab.; Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Wolfgang Pauli und Johann Matula, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide*. XXII. *Zur allgemeinen Chemie der Caseinate*. II. (XXI. vgl. Biochem. Ztschr. 80. 187; C. 1917. I. 1005.) Im Anschlusse an eine frühere Mitteilung (PAULI, Biochem. Ztschr. 70. 489; C. 1915. II. 746) wird durch Best. der Leitfähigkeitskurven bei Sättigung eines im gebräuchlichen Sinne neutralen Caseinats, wobei der Proteingehalt auf das doppelte ansteigt, gezeigt, daß hierbei nur eine mäßige Abnahme der äquivalenten Leitfähigkeit u. somit der Beweglichkeit des Caseinats erfolgt u. dessen Wertigkeit unverändert bleibt. Dagegen findet bei fortgesetztem Zusatz von Lauge eine starke Erhöhung der Wertigkeit statt, die auf Erschließung immer neuer saurer Valenzen zurückgeführt werden muß. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß ein neutrales dreibasisches Caseinat besteht, das noch eine gewisse Menge Casein als Molekülverbindung addiert: $Na_3 \cdot Caseinat'' \cdot [Casein]$. Die Aufnahme von weiterer Lauge wäre durch Umlagerung der Ketoform an der Peptidbindung in die Enolform $-C(O)-NH- \rightarrow -C(OH)=N-$ zu erklären. Als Äquivalent des Caseins würde sich annähernd 1000, als Mol.-Gew. annähernd 3000 ergeben. — Ähnliche Verhältnisse scheinen beim *Globulin* vorzuliegen, und auch beim *Acidalbumin* lassen sich noch nicht abgeschlossene Verss. von ADOLPH und SPIEGEL verwandte Beziehungen erwarten. (Biochem. Ztschr. 99. 219—35. 27/11. [25/8.] 1919. Wien, Lab. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.) SPIEGEL.

H. Stödel und E. Peiser, *Über die Hefenucleinsäure*. Nach den Analysen von KOWALEWSKY (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 263; C. 1911. I. 495) besitzt die Hefenucleinsäure die Formel $C_{29}H_{49}O_{23}N_{13}P_5$, welche sich durch den Aufbau aus Guanin, Adenin, Cytosin, H_3PO_4 und Ribose erklärt. LEVENE und JACOBS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3151; C. 1911. I. 236) nehmen an, daß auch Uracil im Mol. der Hefenucleinsäure vorgebildet enthalten ist, und gelangen zu der Formel $C_{33}H_{49}O_{28}N_{13}P_4$. Vff. halten es für möglich, daß diese Unstimmigkeiten auf einer

ungleichmäßigen Zus. der untersuchten Hefenucleinsäurepräparate zurückgeführt werden kann. Zur Bestätigung dieser Vermutung unterwerfen sie nucleinsaures Na BOEHBINGER einer Fraktionierung und stellen fest, ob in den einzelnen Fraktionen das Verhältnis P : N, das in dem ursprünglichen Na-Nucleinat 1 : 1,77 betrug, sich wesentlich verändert. Zur Fraktionierung werden 50 g hefenucleinsaures Na in etwa 1 l W. gel. und die Lsg. mit basischem Pb-Acetat ausgefällt. Der gut ausgewaschene Pb-Nd. wird in W. aufgeschlämmt und mit Na_2CO_3 zers., das Pb-freie Filtrat wird im Vakuum auf 500 ccm konz. Die Lsg. mit Essigsäure schwach angesäuert, die CO_2 vertrieben und eine ges. Lsg. von Ba-Acetat zugesetzt. Es erfolgt dabei Abscheidung eines flockigen, weißen Nd., welcher abfiltriert und aus h. W. umgelöst wird. Teil A = 5 g. Das Filtrat von A scheidet bei Zugabe von weiterem Ba-Acetat einen Nd. B ab (5 g). Das Filtrat vom Nd. B gibt bei Zugabe von A. einen Nd. C (5 g). A, B und C werden aus h. W. umgelöst, die dabei ungelöst verbleibenden Rückstände lösen sich größtenteils in verd. NaOH. Beim Ansäuern mit Eg scheidet sich ein amorpher, voluminöser, jedoch geringer Nd. ab, von welchem abzentrifugiert wird. Das Zentrifugat gibt bei der Fällung mit A. den Teil D (10 g). Der in verd. NaOH ungel. verbliebene Teil wird als Fraktion E für sich untersucht. Das Verhältnis P : N war in den einzelnen Fraktionen folgendes: A 1 : 2,09, B 1 : 1,80, C 1 : 1,58, D 1 : 1,84, E 1 : 0,87. Es ergibt sich daraus, daß im untersuchten Präparat verschiedene Körper enthalten sind, zumal durch die angewandte Methodik eine Veränderung des Ausgangsmaterials nicht zu erwarten ist. Die Fraktion A ist nach den Analysenergebnissen das Ba-Salz der Hefenucleinsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_{23}\text{N}_{18}\text{P}_8$, Fraktion B, C und D sind voraussichtlich Gemenge von N-reicheren und N-ärmeren Säuren, Fraktion E ist wahrscheinlich das Ba-Salz der Uridinphosphorsäure. Das Vork. der Uridinphosphorsäure neben der Hefenucleinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{N}_{12}\text{P}_8$, erklärt das Auftreten von Uracil als primäres Spaltprod. Die Ansicht von THANNHAUSER (Ztschr. f. physiol. Ch. 100. 121; C. 1918. I. 112), daß in der Hefenucleinsäure 2 Mol. der Triphosphornucleinsäure mit 1 Mol. Uridinphosphorsäure zu einem größeren Komplex vereinigt sind, wird als möglich, jedoch nicht als erwiesen erachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 42—49. 5/10. [15/8.] 1919. Berlin, physiol. Inst. d. Univ.). GUGGENHEIM.

B. Feulgen, Über eine zusammengesetzte Nucleinsäure. Im Pankreasnucleoprotein finden sich nebeneinander in molarem Verhältnis Guanylsäure und eine „echte“ Nucleinsäure (vgl. hierzu FEULGEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 106. 249; C. 1919. III. 720). Diese beiden Säuren sind ursprünglich miteinander chemisch verbunden. Bei schonender Verabreichung des Nucleoproteids gelingt es, eine Guanylnucleinsäure in der Form ihres Na-Salzes zu isolieren, welches durch Einw. von verd. Alkali in Guanylsäure und in eine echte, aus einem Tetranucleotid bestehende Nucleinsäure zerlegt wird. Die Guanylnucleinsäure kann somit als Pentanucleotid aufgefaßt werden, in welchem die Guanylsäure die Rolle des 5. Nucleotides einnimmt. Die Art der Verkettung von Guanylsäure und Nucleinsäure ist nicht näher bestimmt worden. Die Molekulargröße wird zu 1760 berechnet und angenommen, daß ihr Na-Salz 5 Äquivalente Na enthält. Zur Vermeidung einer Hydrolyse ist es notwendig, bei der Darst. der Guanylnucleinsäure das Nucleoprotein nicht durch Alkali, sondern durch Pankreasferment aufzuschließen. Die Verdauung des Proteids erfolgte bei Ggw. von Toluol im Brutschrank durch Zusatz von 0,5% Pankreatin MERCK. Nach einigen Tagen fällt man die Verdauungsflüssigkeit mit A. Das abgeschiedene Prod. zeigt die Eigenschaften einer Nucleinsäure, ist jedoch noch mit einem basischen Körper verunreinigt, dessen Anwesenheit bedingt, daß das Prod. aus wss. Lsg. mit Essigsäure fällbar ist. Zur Reinigung eignet sich doppelte Umsetzung mit Kristallviolett, wobei das in W. unl., in A. l. Farbsalz der Nucleinsäure entsteht. Das in wss. Lsg. ausgefällte Farbsalz wird in A. gel., worauf sich mit alkoh. Na-Acetatlg.

das Na-Salz der Nucleinsäure wieder abscheiden läßt. Durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit A. läßt sich der Farbstoff vollständig entfernen. Die Entfernung des basischen Körpers gelingt auch, wenn man das Rohprod. bei niedriger Temp. in Alkali löst u. mit A. fällt. Das durch Kombination beider Methoden erhaltene Na-Salz der Guanylnucleinsäure liefert bei der Spaltung H_3PO_4 , Lävulinsäure, Guanin, Adenin, Cytosin und Thymin. Die Biuretrk. ist negativ. Auf Zusatz von Mineralsäure scheidet sich die freie Säure ab. (Unterschied von Guanylsäure.) Das Na-Salz ist in 20%ig. Na-Acetatlg. l. und kann so vom guanylsauren Na getrennt werden. Mit Phloroglucin und HCl zeigt sich eine echte Pentoserk. Bei der Dest. mit HCl entsteht mehr Furfurol als bei einer gewöhnlichen Nucleinsäure. Das neutrale Na-Salz der Guanylnucleinsäure dreht stark rechts, $[\alpha]_D^{20} = ca. + 50^\circ$. Nach Zusatz von NaOH zeigt sich schwache Linksdrehung, und nach Abstumpfung des Alkali tritt wieder die ursprüngliche starke Rechtsdrehung auf. Die anfänglich beobachtete Rechtsdrehung ist eine Resultante aus der starken Rechtsdrehung der Pankreasnucleinsäure und der schwachen Linksdrehung der Guanylsäure. Nach Zusatz von NaOH bleibt nur die schwache Linksdrehung der Guanylsäure bestehen, während die Rechtsdrehung der Pankreasnucleinsäure wie das Rotationsvermögen aller anderen echten Nucleinsäuren verschwindet. (Vgl. hierzu Ztschr. f. physiol. Ch. 104. 189; C. 1919. III. 271.) Das guanylnucleinsäure Na spaltet sich schon beim Stehen in einer 2%ig. NaOH-Lsg. Zur quantitativen Ausführung dieser Hydrolyse löst man in einem Zentrifugengläse 5 g in 25 ccm 2%ig. NaOH und läßt 24 Stdn. im Brutschrank stehen. Im Hydrolysat löst man 1 g kryst. Na-Acetat, neutralisiert mit 50%ig. Essigsäure, wobei sich das guanylsaure Na abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wird zentrifugiert und der Nd. mit k. 10%ig. Na-Acetatlg. ausgewaschen. Der Nd. — das guanylsaure Na — beträgt 1,2 g. Aus der abzentrifugierten Lsg. erhält man durch Zugabe von 4 Vol. A. das pankreasnucleinsäure Na. Dieses gibt die grüne Fichten-spanrk. und wird in alkal. Lsg. optisch inaktiv. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 147 bis 157. 1/11. [1/8.] 1919. Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

G. Davis Buckner, *Der Einfluß des Bodens auf die Zusammensetzung der Asche des Fingergrases (Digitaria sanguinalis)*. Es sind die Aschen von *Fingergras* (*Digitaria sanguinalis*) aus dem Garten, sowie von einer Kalksteinstraße untersucht. Die Resultate sind aus der Tabelle ersichtlich:

	Im Garten gewachsen %	Von einer Kalksteinstraße %
Asche des lufttrockenen Grasses	20,84	17,49
P_2O_5 in der Asche	4,01	4,92
SiO_2 „ „ „	14,60	14,50
CaO „ „ „	3,75	5,40
MgO „ „ „	2,68	3,42
K_2O „ „ „	39,86	32,38

(Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1334—85. Sept. [4/6.] 1919. Lexington [Ky.], Kentucky, Agricultural Expt. Station. Dept. of Chemistry.) STEINHORST.

A. Lipp und E. Kovács, *Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses. II. Säuren desselben*. (I.: Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 184; C. 1912. II. 722.) In der vorliegenden Arbeit wird der Beweis erbracht, daß im ostindischen Wachs tatsächlich *Margarin-* und *Ozymargarinsäure* vorkommen. Nebenbei ist auch das

Vorkommen sehr geringer Mengen *Ameisensäure* u. *Buttersäure* festgestellt worden. (Kurzes Ref. vgl. G. BUCHNER, Chem.-Ztg. 1918. 373) Bei der Abscheidung der Säuren (nach Verseifung des Wachses mit alkoh. KOH und Extraktion der verseiften M.) scheidet sich in der äther. Lsg. der Säuren ein in Ä. wl. Nd. ab, der früher für *Melissinsäure* gehalten wurde, jetzt aber (s. folgendes Ref.) als eine neue Säure festgestellt ist. Die von flüchtigen Anteilen (*Ameisensäure* und *Buttersäure*) befreiten, in Ä. ll. Säuren wurden durch fraktionierte Extraktion mit PAe. (Kp. 30 bis 70°) getrennt. *Oxymargarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$, Krystalle aus PAe., F. 58°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. und w. PAe. Auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure *Margarinsäure*. Auch die niedriger schm. Anteile der aus dem Wachs direkt gewonnenen Säuren erwies sich als *Margarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$, Krystalle aus PAe., F. 59,5–60°. — *Methylester*, $C_{18}H_{36}O_2$, flache Nadeln, F. 25,5–26°, Kp. 184–187°, ll. in Ä., A., Chlf., PAe. — *Amid*, $C_{17}H_{35}ON$. Sternförmig verwachsene Nadeln aus verd. A., F. 103°, swl. in Ä. und PAe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 99. 243–55. Nov. [1/7.] 1919. München, Org. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

A. Lipp und E. Casimir, *Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses.*

III. Kohlenwasserstoffe und die Säuren (II. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 99. 243; vorst. Ref.) Die Vf. haben noch untersucht, welche Säuren im freien Zustande u. welche als Ester im Gheddawachs vorkommen. Die höchst schm. Säure ist nicht, wie früher angenommen wurde, *Melissinsäure*, sondern eine Säure von höherem C-Gehalt, die *Gheddasäure* genannt wird. Außerdem wurden neben den Hauptbestandteilen *Oxymargarinsäure* u. *Margarinsäure* geringe Mengen einer isomeren *Oxymargarinsäure*, von *Palmitinsäure* und *Cerotinsäure*, sowie Spuren von *Essigsäure* festgestellt. Von diesen Säuren sind die *Ghedda-* und *Cerotinsäure* in freiem Zustande, die übrigen als *Cerylester* vorhanden. Die vorhandenen KW-stoffe sind nicht, wie früher vermutet wurde, *Hexacosan*, $C_{26}H_{54}$, und *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, sondern *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$, u. *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$. Ein dritter kommt nicht, wenigstens nicht in isolierbarer Menge vor. Die quantitative Zus. des untersuchten Gheddawachses ist annähernd: 48% *Cerylalkohol*, 5% *Heptacosan*, 2% *Hentriacontan*, 24–25% *Oxymargarinsäure* vom F. 55–56°, 1,5–2% *Oxymargarinsäure* vom F. 71 bis 72°, 9–10% *Margarinsäure*, 8–9% *Palmitinsäure*, 2% „*Gheddasäure*“, $C_{24}H_{48}O_2$, vom F. 94,5–95°, 1% *Cerotinsäure* und Spuren von *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Buttersäure* und Harzsubstanzen.

Die KW-stoffe wurden durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. getrennt. — *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$. Silberglänzende Blättchen aus *Essigester*, F. 68–68,5°, ll. in Bzl., Eg., PAe., zll. in Ä., swl. in k. *Essigester*. Entsteht auch aus *Myricylalkohol* durch Reduktion. — *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$. Silberglänzende Blättchen aus *Essigester*, F. 59–59,5°, ll. in PAe. und Lg., ll. in h. *Essigester*, wl. in A. — *Gheddasäure*, $C_{24}H_{48}O_2$. Weiße Nüdelchen aus *Essigester*, F. 94,5–95°, wl. in Ä., A., Aceton und *Methylalkohol*. Wurde früher irrtümlich für *Melissinsäure* gehalten. — *Cerotinsäure*, $C_{20}H_{40}O_2$. Moosartige Aggregate gebogener Nüdelchen aus PAe., zu Warzen vereinigte Nadeln aus A., F. 76–77°. — *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$. Perlmutterglänzende Schuppen aus A., F. 62–63°. — *Methylester*, $C_{17}H_{34}O_2$. Nadeln, F. 27–28°, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *Isomere Oxymargarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$. Flache, zu Büscheln verwachsene, perlmutterglänzende Nadeln aus Aceton oder PAe., F. 71–72°, wl. in PAe., ll. in Ä., Bzl. u. Aceton. — $Ca(C_{17}H_{33}O_2)_2$. Kugelige Warzen aus A., F. 134–144° ohne Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 99. 256–68. Nov. [1/7.] 1919. München, Org. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Nelda Schluë und Harold L. Maxwell, *Das Öl von Erdnüssen (Pea-nuts).* Die Vf. erhielten durch Ätherextraktion aus *Erdnüssen* mehr als 50% Öl; Jodzahl:

94,5 und 95; VZ. 197, 200 und 202. (Chem. News 119. 185. 17/10. [17/9.] 1919. Mount Vernon, Iowa, CORNELL College.) JUNG.

Obdulio Fernández und **A. Pizarroso**, *Fermente der ölhaltigen Samen-Nucleasen*. Die ölhaltigen Samen enthalten Nucleasen. Digeriert man die entölten Samen als Emulsion mit *nucleinsaurem Natrium*, so wird dieses in 4 Tagen bei 38° gespalten. Es wird durch die Best. von PO_4 , *Guanin* und *Adenin* der Grad der Wirksamkeit der Fermente festgestellt. 1 g Natriumnucleinat aus Hefe ergab bei völliger Hydrolyse 0,0955 g PO_4 . Es wurde bei den Proben bestimmt bei Mohn, Mandel, Eichel, Pistazie, Hanf, Mais, Nuß, Pinie, Ricinus 41, 57, 65, 58, 73, 42, 22, 56, 62 mg PO_4 und 24, 28, 40, 12, 26, 26, 11, 25, 25 mg Guanin. Adenin Spuren bei Mohn. Kocht man die entfetteten Samen 20 Min. in W., so geht die hydrolysierende Kraft sehr stark, bei Nuß auf Null zurück. Da kein Xanthin gefunden wird auf Abwesenheit desamidierender Fermente geschlossen. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. II. 17. 189–95. Juni. 1919.) A. MEYER.

H. v. Euler und **I. Laurin**, *Über die Temperaturempfindlichkeit der Saccharase*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 106. 312–16; C. 1919. III. 722, u. EULER u. KULLBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 134; C. 1911. I. 1302.) Die Unters. studiert den Temperaturkoeffizienten der Rohrzuckerinversion durch eine Oberhefe, den zeitlichen Verlauf der Inaktivierung der Saccharase, den „Inaktivierungskoeffizienten“ k_c , die Abhängigkeit des Inaktivierungskoeffizienten von der Temp., die Abhängigkeit der Saccharase von der Acidität, die Beeinflussung des Inaktivierungskoeffizienten durch den Luft-O, den Inaktivierungskoeffizienten k_c einer Oberhefe verglichen mit einer Unterhefe, den Inaktivierungskoeffizienten k_c bei Anwendung isolierter Saccharase im Vergleich zu frischer Hefe, die Schutzwirkung von Rohrzucker auf Saccharase. Der Temp.-Koeffizient der Inversion wurde bei einer Saccharase aus Oberhefe bestimmt; bei der Acidität $p_H = 4,5$ hat im Gebiet 0–20° die Konstante A der ARRHENIUSschen Temp.-Formel den Wert 10500 ± 300 . Als Mittelwert für die enzymatische Inversion durch Saccharasen aus Ober- und Unterhefen im Temp.-Gebiet 0–20° kann $A = 10500 \pm 500$ angenommen werden. Im Gebiet 20–25° wurde ein etwas kleinerer A-Wert (8800 ± 400) gefunden. Die Inaktivierung der Saccharase verläuft nicht als monomolekulare Rk., sondern die Inaktivierungsgeschwindigkeit nimmt schneller ab, als es die Formel $k_c = \frac{1}{t} \ln \frac{ka}{ki}$ verlangt. Hierzu liegen Analogien, z. B. bei der Koagulation von

Proteinen vor (CHICK u. MARTIN, Journ. of Physiol. 40. 404; C. 1910. II. 1545). Zur Berechnung des Inaktivierungskoeffizienten k_c müssen deshalb die Versuchsbedingungen definiert werden, um die Ergebnisse verschiedener Unters. vergleichbar zu machen. Folgende Bedingungen werden vorgeschlagen: Erhitzungszeit (bei optimalem p_H) 50–70 Minuten. Die Enzymkonz. wird so gewählt, daß bei Zimmertemp. die Inversionskonstante unter Normalbedingungen (8 g Rohrzucker. $p_H = 4,5$) etwa den Wert $40 \cdot 10^{-4}$ bekommt. Durch den hieraus erhaltenen Wert von k_c und die Angabe der Erhitzungstemp. ist dann die Temp.-Empfindlichkeit der Saccharase festgelegt. Die Inaktivierung der Oberhefe SB II wurde bei optimaler Acidität im Temperaturgebiet 50–65° bestimmf. Bei der Temp. 59° sinkt durch 1-stünd. Erhitzung die Aktivität der Saccharase auf die Hälfte des Ausgangswertes; bei dieser Temp. ist also die Inaktivierungskonstante $k_c = 5 \cdot 10^{-2}$. Bestimmt man die Änderung von k_c mit der Temp. für die Acidität $p_H = 4,5$, so ergibt sich die Konstante A der ARRHENIUSsehen Temp.-Formel, angewandt auf die Inaktivierung der Saccharase zu 101000 ± 3000 . Im Anschluß an diese Bestst. wurde die Inaktivierung der Saccharase bei den Aciditäten $p_H = 2,6$ bis 6,8 im Temp.-Gebiet 45–55° festgestellt. Das Minimum der Temperaturempfindlichkeit liegt im Aciditätsbereich $p_H = 4–5$, also bei der optimalen Wirkung des

Enzyms. Die Konstante A der ARRHENIUSschen Temp.-Formel ist in dem gleichen Gebiet, in welchem die Temperaturempfindlichkeit am kleinsten ist, also zwischen $pH = 4$ u. 5, am größten. Die Saccharase aus der bei 25° vorbehandelten Unterhefe zeigt eine geringere Temperaturempfindlichkeit als die Saccharase aus Oberhefe. Der Unterschied beträgt etwa 2° , d. h. die Saccharase aus Unterhefe kann bei gleicher Dauer der Erhitzung auf 2° höher erhitzt werden, um den gleichen Bruchteil ihrer Aktivität zu verlieren. Die Temperaturkonstante A der Inaktivierung ist für beide Hefen die gleiche. Die Temperaturempfindlichkeit der isolierten Saccharase ist von derjenigen der Saccharase in der Hefezelle ein wenig verschieden. Die Zelle scheint eine kleine Schutzwrkg. auszuüben, welche rund 1 Temp.-Grad ausmacht. Für die Inaktivierung der isolierten Saccharase wurde eine etwas größere Temperaturkonstante A gefunden als für das Enzym in der Zelle. Die größere Stabilität der bei 25° vorbehandelten Unterhefe im Vergleich zur Oberhefe rührt nicht davon her, daß erstere Schutzstoffe enthält, welche die Inaktivierung hemmen. Denn durch Zusatz eines auf 60° erhitzten Saftes aus dieser Unterhefe wird die Stabilität der Oberhefe nicht vergrößert. Die Schutzwirkung des Rohrzuckers wurde bei verschiedenen Aciditäten bestimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 64—114. 5/10. [20/7.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Julius Zellner, *Zur Chemie heterotropher Phanerogamen. III. Mitteilung.* Die früheren Unterss. über chlorophyllarme, heterotrophe Phanerogamen (vgl. Monatshefte f. Chemie 35. 333; C. 1914. II. 492) werden ergänzt u. abgeschlossen. — Folgende Tabelle zeigt die Zus. der Aschen von: I. *Neottia nidus avis*, II. *Monotropa hypopitys*, III. *Cuscuta europaea*, IV. *Lathraea squamaria*, V. *Orobancha gracilis*; bei der Summe (letzte Zeile) ist der dem Cl entsprechende O in Abzug gebracht:

	I.	II.	III.	IV.	V.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	4,40	4,04	0,58	3,54	6,31
Mn_2O_4	0,52	0,13	0,23	0,24	0,65
CaO	8,00	4,32	3,27	8,60	8,54
MgO	2,81	2,14	2,72	8,73	2,17
K_2O	40,64	46,09	56,32	32,79	46,80
Na_2O	0,20	0,10	Spur	Spur	0,20
Cl	0,86	0,64	3,00	0,57	2,73
SO_2	3,90	3,20	3,05	8,88	4,01
P_2O_5	16,42	9,76	15,65	13,48	9,16
CO_2	9,43	12,91	10,61	6,51	7,71
C	1,54	4,52	3,48	1,56	2,52
SiO_2	10,96	11,87	2,62	15,20	10,26
Summe	99,30	99,58	100,86	99,77	100,45

Bestimmungen des Gesamtstickstoffs nach KJELDAHL-JODLBAUER und des löslichen Stickstoffs nach MOLLIARD (Revue gén. de Botanique, Bd. 25) durch mehrstündiges Digerieren von 2 g Trockensubstanz mit 100 cem sd. W., viertelstündiges Kochen nach Zusatz von 4 cem Eg. u. 0,5 g Alaun, Filtrieren, Waschen) ergaben, daß bei allen untersuchten Pflanzen das Verhältnis des löslichen N zum Gesamt-N relativ hoch ist, aber nicht in allen Teilen; die Stengel sind, mit Ausnahme der kein anderes vegetatives Organ besitzenden *Cuscuta*, arm an löslichem N, sonst sind die unterirdischen, als Aufnahme- u. Speicherorgane funktionierenden Teile dieser Gewächse besonders reich an löslichen N-Verbb. Nitrato machen nur einen geringen Bruchteil der letzteren aus, ebenso cholinartige Basen; der Hauptanteil des löslichen N gehört wohl niedrigeren Abbauprod. der Proteine, Aminosäuren und

dergleichen an. — Die Konzentrationen der Zellsäfte bei Parasit und autotropher Wirtspflanze sind trotz des oft riesigen Unterschieds im Wassergehalt nicht sehr verschieden; im allgemeinen ist die Konz., bzw. der Gehalt an osmotisch wirksamen Stoffen bei den Heterotrophen höher als bei den grünen Pflanzen.

Die Hauptergebnisse bezüglich der Biochemie des heterotrophen Phanerogamen sind folgende: Die Armut, bzw. der völlige Mangel an Chlorophyll stehen in Korrelation zu der äußeren morphologischen Beschaffenheit (weiche Konsistenz, Reduktion der Blätter etc.). Der Wassergehalt ist gegenüber den grünen Pflanzen wesentlich erhöht. Häufig sind kräftig wirkende Oxydasen vorhanden. Der Gehalt an K erscheint erhöht, der an Ca vermindert, der an Mg etwa ebenso hoch wie in grünen Kräutern; das Vorkommen von Mn dürfte mit den Oxydasen zusammenhängen. — Hinsichtlich der organischen Stoffe zeigen sich qualitativ keine besonderen Abweichungen von den grünen Pflanzen, die stoffliche Beschaffenheit der heterotrophen Phanerogamen ist wie die der Pilze in erster Linie nicht durch ihre besondere Ernährungsweise, sondern durch ihre systematische Stellung bedingt. In quantitativer Beziehung ist eine Verschiebung zugunsten der wasserlöslichen, besonders der kristalloiden, osmotisch wirksamen Stoffe zu bemerken. — Außer der Ggw. von Nitraten und der stellenweisen Anreicherung von niedrigmolekularen organischen N-Verbb. spricht das Vorkommen von Amylodextrinstärke dafür, daß die synthetischen Prozesse in den Heterotrophen langsamer oder unvollständiger erfolgen wie bei grünen Pflanzen. Im allgemeinen verläuft aber der Stoffwechsel der heterotrophen ebenso wie der der autotrophen Pflanzen. Sehr wahrscheinlich beziehen sie ihre organischen Nährstoffe in Form von Traubenzucker u. einfachen N-Verbb., die Mineralsubstanzen vorwiegend als Salze organischer Säuren und Phosphate. Bezüglich der Aufnahme singulärer Stoffe scheinen den Immunitätserscheinungen analoge Verhältnisse vorzuliegen; *Orobanche Muteli* nimmt aus der Tabakwurzel kein Nicotin, *Lathraea squamaria* aus der Wurzel von *Prunus Padus* kein Amygdalin auf. Der Übergang gelöster Stoffe aus der Wirt- in die Gastpflanze ist nicht als einfacher osmotischer Vorgang zu erklären. (Monatshefte f. Chemie 40. 293—311. 30/8. [8/5.*] 1919.) PÖHN.

H. Colin, *Verwertung der Wurzel von Anthriscus sylvestris*. Die frische Wurzel enthält reduzierenden Zucker 0,96%, Saccharose 5,64%, Stärke 14,50%. Die Wurzel besitzt einen unangenehmen Geruch und ist deshalb nicht als Futtermittel zu gebrauchen. Dagegen dürfte sie zur Herst. von Alkohol geeignet sein. *Anthriscus* ist eine zweijährige Pflanze; die Wurzel muß nach dem ersten Jahre geerntet werden, da dann der Gehalt an Kohlenhydraten am größten ist. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 35. 106—7. April-Mai-Juni 1918.) RÜHLE.

Ferdinand Kryz, *Über Farbenreaktionen des Gleditschiasamenöles und Fettspaltungsversuche mit Gleditschiasamenpulver*. Für das *Gleditschiaöl* besonders charakteristische *Farbenreaktionen* mit Alkalien, Säuren und Chlorzinklösung konnten nicht festgestellt werden. Im *Gleditschia-Keimlinggewebe* fand der Vf. *Katalase*, *Peroxydase* und eine *Lipase*. Die bei der Quellung des Samens auftretende Säuerung ist auf eine Lipase zurückzuführen, deren Anwesenheit der Vf. durch Fettspaltungsverss. feststellen konnte. Die Verss., die verhältnismäßig geringe *lipolytische Wrkg. des Gleditschiasamens* durch Zusatz von Säure, Manganosulfat, Nickelpulver oder einer Mischung von Manganosulfat durch Ni zu steigern, führten zu keinem Resultat. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 22. 167—69. 1/11. 1919. Wien.) JUNG.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Gertrud Woker, *Zur Theorie der Diastasewirkung*. Gegenüber WOHLGEMÜTH (Biochem. Ztschr. 94. 219; C. 1919. III. 280) macht Vf. geltend, daß ihre Theorie der Diastasewrkg. unabhängig davon sei, ob der Formaldehyd Diastasemodell-

eigenschaften besitze oder nicht. Sie erhebt aber auch gegen die Ausführung der Verss. von WOHLGEMUTH, die gegen diese Eigenschaft sprechen, Bedenken. (Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1594; C. 1919. III. 780. Vgl. ferner WOHLGEMUTH, Biochem. Ztschr. 99. 316; C. 1920. I. 206). (Biochem. Ztschr. 99. 307—15. 27/11. [12/9.] 1919. Bern, Inst. f. physikal.-chem. Biol. d. Univ.) SPIEGEL.

Ch. Nicolle, G. Blanc und L. Caillon, *Über den Wert der Indolreaktion*. Die Indolrk. wird häufig zur Unterscheidung verschiedener Bakterienarten angewandt; sie ist aber nicht spezifisch, wie folgende Beobachtung zeigte: Aus dem Darminhalt von 6 Heuschrecken konnten 6 Stämme eines „Coccobacillus“ herausgezüchtet werden. Alle 6 Stämme hatten den gleichen Agglutinationstiter bei der Agglutination mit dem Serum eines Kaninchens, das mit einem der 6 Coccobacillenstämme behandelt war, aber während einer der Stämme die Indolrk. gab, verhielten sich die anderen negativ. (C. r. soc. de biologie 82. 1126—27. 8/11. 1919. Tunis, Inst. Pasteur.) ARON.

O. Svanberg, *Über die Wachstumsgeschwindigkeit der Milchsäurebakterien bei verschiedenen H-Konzentrationen*. Es wurden mit mehreren Stämmen der echten Milchsäurebakterien, und zwar sowohl mit Lactokokken als mit Lactobacillen verschiedener Herkunft, Zuwachsverss. bei gleicher Phosphatkonz., aber verschiedener Acidität angestellt. Unter den Resultaten ist hervorzuheben: Streptococcus lactis aus Milch hat ein flaches Optimum zwischen $p_H = 5,5$ und $p_H = 6,4$. Bei $p_H = 6,5$ bis $6,8$ tritt ein starker Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit ein. Bact. casei hat zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 6$ ein lang ausgezogenes Optimum. Ein steiler Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit tritt bei $p_H = 6$ bis $6,4$ ein. Ähnliche Bedingungen gelten auch dem Wachstum von Bact. Delbrücki. Das Optimum der Lactokokken tangiert also gerade die Rk. der Kuhmilch ($p_H = 6,5$). Aber noch bei $p_H = 7$ bis $7,5$ bis 8 sind sie imstande, sich langsam zu vermehren u. das Substrat allmählich zu säuern, um beispielsweise mit den unechten Milchsäurebakterien der Coli-Aerogenesgruppe, die zwischen etwa $p_H = 4,3$ und $p_H = 10$ wachsen, um die Herrschaft zu kämpfen. Aus dem für die Lactobacillen gefundenen, etwas größeren Säurebedürfnis erklärt sich die befördernde Wrkg. der bei natürlicher Milchreaktion schnell voranwachsenden Lactokokken auf die Entw. der Milchsäurestäbchen unter verschiedenen Bedingungen; so z. B. dem Yoghurt u. in den Käsen. Hier ist noch besonders hervorzuheben, daß in milchsäurehaltigen Medien die Lactokokken schon bei $p_H = 4,7$ erheblich geschwächt werden, die Lactobacillen nicht, so daß, wenn die Acidität durch Milchsäuregärung hervorgerufen worden ist, die Verhältnisse bei etwa $p_H = 5$ viel mehr zugunsten der Lactobacillen liegen, als wenn nur die H-Ionenkurven berücksichtigt werden. In noch höherem Grade ist dies in essigsäurehaltigen Medien der Fall, woraus die besonders günstige Einw. dieser Säure bei der Gewinnung natürlicher Reinzuchten von Bact. casei aus Kulturen, wo auch thermophile Lactokokken vorhanden sind, erhellt. Die Kulturhefen sind noch ein wenig mehr acidophil als die langstabförmigen Milchsäurebakterien. Da das Optimum der Wachstumsgeschwindigkeit der Pneumokokken nach DENBY und AVERY (Journ. Exp. Med. 28. 345) zwischen $p_H = 7,8$ bis $8,0$, das ganze Wachstumsgebiet nur zwischen 7 bis $8,3$ liegt, so ergibt sich in dieser Hinsicht ein völlig verschiedenes Verhalten von den Lactokokken, und sie als deren pathogene Vertreter anzusehen, ist von diesem Gesichtspunkte aus nicht begründet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 120—46. 1/9. [25/8.] 1919. Stockholm, Biochem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

William Dobbinson Halliburton, Jack Cecil Drummond und Robert Keith Cannan, *Der direkte Ersatz von Glycerin in Fetten durch höhere polyhydrische*

Alkohole. II. Teil. *Der Wert des synthetischen Mannitolivenöls als Nahrung.* (I. Teil vgl. LAPWORTH und PEARSON, *Biochemical Journ.* 13. 296; C. 1920. II. 253.) Durch Verss. an Ratten wurde festgestellt, daß das durch Behandlung von Olivenöl mit Mannit gewonnene Prod. (l. c.) vom tierischen Organismus praktisch ebenso wie Olivenöl selbst ausgenutzt wird und auch bei längerer Darreichung keine Schädigungen hervorruft. (*Biochemical Journ.* 13. 301—5. Nov. [18/8.] 1919. London, King's College, Physiol. Lab.; Cancer Hospital, Research Inst., Biochem. Dep.) SPIEGEL.

J. Fischer, Wärme und Arbeit im tierischen Körper. Die chemodynamische Theorie der Muskelarbeit beruht auf der Voraussetzung, daß im Muskel chemische Energie vorhanden ist. Der Muskel kann aber als Energieform nur Wärme abgeben, chemische Energie hat er nicht verfügbar. Vf. hat folgende Theorie der tierischen Kraftmaschine aufgestellt. Wärmezufuhr vom Blut zum Muskel, Wärmeentziehung auf Körperoberfläche an den Enden der Hautnerven und eine Wärmeumwandlungseinrichtung in Gestalt eines Nervenmuskelaggregates, das sich vom Muskel über das Rückenmark bis zur Haut erstreckt; in ihm erfolgt die Umwandlung von Wärme in elektrische Energie, die im Muskel als Arbeit nutzbar gemacht wird. Die Funktion, Reize zu leiten, bildet nur eine Teilaufgabe der sensiblen Nerven. Was im motorischen Nerven zum Muskel wandert, ist nicht ein auslösender Reiz, der gar nichts vorfände, was er auslösen könnte, sondern elektrische Nutzarbeit, welche die Zwischenform zwischen der Wärme und der mechanischen Energie bildet. Die Nerven stellen Thermoelemente und Vorratsspeicher des Körpers dar, aus dem bei erhöhter Beanspruchung der Muskeln verbrauchsbereite elektrische Arbeit entnommen werden kann. Die Muskeln bilden Elektromotoren. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1137—39. 1/12. 1919.) BORINSKI.

Ludwig Pincussohn, Über die Bildung der Oxalsäure im Tierkörper. Nach Zuführung von *Nucleinsäure, Xanthin, Guanin, Harnsäure* und *Allantoin* wurde bei Hund und Kaninchen die Ausscheidung von Oxalsäure gesteigert, gleichzeitig, soweit diesbezügliche Bestat. vorgenommen wurden, diejenige von Allantoin verringert. Der Einfluß ist stärker bei Belichtung, besonders bei Sensibilisierung mit Eosin. (*Biochem. Ztschr.* 99. 276—96. 27/11. [5/9.] 1919. Berlin, II. Mediz. Klinik der Charité.) SPIEGEL.

Carl Bachem, Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie. (Juli bis September 1919.) (Vgl. *Zentralblatt f. inn. Med.* 40. 625; C. 1919. III. 800.) Der Bericht wird in früherer Art für den genannten Zeitraum erstattet. (*Zentralblatt f. inn. Med.* 40. 929—41. 13/12. 1919. Bonn.) SPIEGEL.

Grumme, Versuch einer Erklärung des Weges der Jodwirkung bei Dysmenorrhoe. Vf. führt die Wrkg. des Jods bei dysmenorrhoeischen Beschwerden darauf zurück, daß die Sekretion der Schilddrüse angeregt wird und nun ihrerseits, entweder direkt auf dem Blutwege oder auch unter Mitwirkung sympathischer Nervenbahnen (*Plexus spermaticus*), die Ovarialtätigkeit reguliert. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1188—89. 15/12. 1919.) BORINSKI.

C. Pezzi und A. Clerc, Wirkung des Chinins auf das Hundherz. Basisches Chininchlorhydrat wurde mit der 10fachen Menge W. unter Zusatz einiger Tropfen HCl in Lsg. gebracht und hiervon Hunden pro Kilo Körpergewicht 2—3 cg intravenös injiziert. Das Chinin wirkt verlangsamernd auf die Herzstätigkeit und die Herzschlagfolge, lähmend auf Vagus und das nervöse System des Accelerans. Es setzt ferner die Schwellenwertsgrenze bei elektrischer Reizung herab und vermag die fibrillären Vorhofszuckungen, welche nach Nicotinvergiftung eintreten, zu unterdrücken. Da das Chinin auf die Funktionen des Herzmuskels und die Herzerven lähmend wirkt, so kann es therapeutisch zur Bekämpfung des Vorhofflimmerns und aller auf Herzüberregbarkeit beruhender Störungen mit Vorteil benutzt werden.

Infolge des Krieges waren den Vf. die deutschen Unterss. und Arbeiten, welche zu einem gleichen Ergebnis geführt hatten, unbekannt geblieben. (C. r. soc. de biologie 82. 1129—31. 8/11*. 1919. Paris, Lab. für Physiol. und vergleichende exper. Pathologie.)

ARON.

E. Löwenstein und W. Kosian, *Weitere Untersuchungen über die Chininausscheidung im Kaninchenharn*. (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 325; C. 1918. I. 213.) Es wurde zunächst untersucht, ob durch Vorbehandlung des Chinins mit Pepsin oder Trypsin seine Eigenschaft, nach parenteraler Beibringung eine Verminderung der Ausscheidung von auch innerlich zugeführtem Chinin für Monate herbeizuführen, beseitigt wird. Dies ist nicht der Fall. Dagegen zeigte sich, daß die Verminderung der Chininausfuhr selbst bei parenteraler Injektion nur dann eintritt, wenn beim Kaninchen die Behandlungsdosis nicht unter 50 mg herabgeht. Ferner ergab sich, daß die mit dem Harn ausgeschiedene Chininquote dieselbe bleibt, ob nun große oder kleine Gaben benutzt werden, sei es, daß ein Gleichgewichtszustand im Sinne des GULDBERG-WAAGESchen Gesetzes angestrebt wird, oder nur ein bestimmter Bestandteil (?) des Chininalkaloids im Harn ausgeschieden wird. — Durch gleichzeitig injizierte Lösungsmittel des Chinins (Chlf., Galle) wird die Ausscheidung des Chinins verringert und verzögert, durch gleichzeitige Injektion von 2%ig. Collargollsg. die Ausfuhrmenge bei Kaninchen, die schon durch längere parenterale Vorbehandlung eine geringere Menge ausschieden, gesteigert. (Biochem. Ztschr. 99. 236—52. 27/11. [27/8.] 1919. Wien, Staatl. Seruminst.)

SPIEGEL.

A. Boquet, *Über die Wirkung intravenöser Injektionen von Gelatinehydrosolen*. Die Befunde von NOVY und P. H. DE KRUIF, daß intravenöse Injektionen 0,5%ig. Agarhydrosole beim Meerschweinchen den anaphylaktischen gleiche Erscheinungen hervorruft, werden bestätigt. Ganz ähnliches gilt für intravenöse Injektionen 1%ig. Gelatinehydrosole beim Pferde. 30—40 ccm, mindestens aber 10 ccm in die Halsvene eines Pferdes eingespritzt, bewirken innerhalb weniger Minuten Pulsbeschleunigung, Erregung, dann Stupor, Hinstürzen usw. Nach 10 Minuten sind alle Symptome verschwunden. Die Art der Bereitung der Hydrosole, ob mit dest. W. oder physiologischer NaCl-Lsg., die Reihenfolge und Schnelligkeit der Injektionen erscheint ziemlich belanglos. Zusatz von 0,1% Citronensäure zu dem Hydrosol hebt die toxische Wrkg. auf, deren Ursache in einem mechanischen Hindernis der Blutzirkulation infolge Bildung von Embolien zu suchen ist. (C. r. soc. de biologie 82. 1127—29. 8/11*. 1919. Inst. Pasteur.)

ARON.

Fritz Soherr, *Über die Verwendung des Cycloforms in der laryngo-rhinologischen Praxis*. Cycloform, Isobutylester der p-Aminobenzoesäure, kann als ungiftiges und den Wundheilprozeß günstig beeinflussendes, sicher wirkendes Anaestheticum in der Laryngo- und Rhinologie reichliche Verwendung finden. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 40. 3 Seiten. Wien, Kaiser-Jubiläumsspital, otolaryngol. Abt. Sep. v Vf.)

SPIEGEL.

J. Cornides, *Über Cycloform*. Cycloform wirkt zugleich mild antiseptisch und austrocknend und örtlich, u. zwar für längere Zeit, anästhesierend, ist dabei reizlos u. ungiftig. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 40, 2 Seiten. Wien, Krankenhaus Rudolfstiftung, Chirurgische Abt., Sep. v. Vf.)

SPIEGEL.

Hans Oppenheim, *Das Spumanverfahren in der gynäkologischen Praxis*. Bericht über im allgemeinen günstige Erfolge mit „Styli Spuman“, (Hersteller: Chempharmaz. Fabrik Luitpoldwerk München), bei vielerlei Arten vaginaler, cervicaler und urethraler Katarthe, sowie bei entzündlichen Erkrankungen im Beckenbindegewebe, der Parametrien, des Uterus und der Adnexa. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1130. 1/12. 1919. Berlin-Steglitz.)

BORINSKI.

Willy Bender, *Die Variolabehandlung mit Kaliumpermanganat*. Bericht über

sehr günstige Erfahrungen mit der $KMnO_4$ -Methode zur Behandlung der Variola. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1160—62. 8/12. 1919. Breslau, Med. Abt. d. städt. WENZEL-HANCKE-Krankenhauses.)
BORINSKI.

R. Weiser, *Stomatologische Erfahrungen mit Ortizon*. Bei Behandlung von Kieferschußverletzungen und größeren Wundflächen wurden mit gutem Erfolge Ortizonstifte, bezw. -pulver benutzt. Ortizonkugeln (2 Stück in $\frac{1}{2}$ Glase W. gel.) üben sehr kräftige desodorierende und hinreichend desinfizierende Wrkg. auf die Mundschleimhaut aus, ohne zu ätzen. (Wien. med. Wchschr. 1918. Nr. 27, 2 Seiten. Wien, Reservespital Nr. 17, Sep. v. Vf.)
SPIEGEL.

V. Hanke, *Ortizon in der Ophthalmologie*. Auch in der Augenheilkunde lassen sich die Ortizonstifte in vielfacher Art erfolgreich verwenden. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 27, 2 Seiten. Wien, Garnisonspital Nr. 1, Ophthalmol. Abt., Sep. v. Vf.)
SPIEGEL.

Friedrich Friedlaender, *Erfahrungen über Ortizon*. Die verschiedenen Formen der Ortizonanwendung (vgl. auch vorst. Ref.) werden besprochen und empfohlen, als besonderer Vorteil die blutstillende Wrkg. nicht nur bei Granulationsblutungen, sondern auch bei frischen Wunden hervorgehoben. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 27, 2 Seiten. Wien, Wilhelminenspital, Chirurg. Abt., Sep. v. Vf.)
SPIEGEL.

R. Matzenauer, *Über Novasurol*. (Vgl. ZIELER, Münch. med. Wchschr. 64. 1257; C. 1917. II. 698.) Die günstigen Erfahrungen werden im allgemeinen bestätigt. Die Einspritzungen sind verhältnismäßig schmerzlos, jedenfalls viel weniger schmerzhaft, als solche von Asurol. Sonstige unangenehme Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 12, 3 Seiten. Graz, Dermatol. Univ.-Klinik, Sep. v. Vf.)
SPIEGEL.

S. Ehrmann, *Über die klinische Verwendbarkeit des Novasurols zur Syphilisbehandlung*. Novasurol läßt schnell Wrkg. erkennen und wird sehr gut vertragen, so daß es eine längere Behandlung auch in solchen Fällen gestattet, wo Intoleranz gegen Hg besteht, ferner bei Personen mit Erkrankungen innerer Organe, wie Tuberkulose. Besonders wird es empfohlen, um bei Kranken, die nur im Beginn gegen starke Dosen von Hg intolerant sind, die Kur einzuleiten. Sehr gut eignet es sich auch zur kombinierten Behandlung mit Salvarsan. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 12, 3 Seiten. Wien, Allg. Krankenh., II. Dermatol. Abt., Sep. v. Vf.)
SPIEGEL.

Paul von der Porten, *Über Hg-Spritzkuren in der ambulanten Behandlung*. Novasurol ist entsprechend seinem höheren Hg-Gehalt den anderen I. Hg Präparaten überlegen, dabei auch von nachhaltiger Wrkg., da sein Hg langsamer ausgeschieden wird. In genügenden Mengen angewandt, leistet es annähernd dasselbe, wie die Schmierkur, besonders wenn man nach 20 Injektionen von jenem noch eine oder zwei Kalomelinjektionen folgen läßt. Im allgemeinen wird es vorzüglich vertragen. (Dermatol. Zentralbl. 22. Nr. 10. 4 Seiten. 10/1. Hamburg, Sep. v. Vf.)
SPIEGEL.

J. Hoppe und K. Seegers, *Über Dijodyl und Jodausscheidung*. Bericht über die Aufnahme und Dauer der Ausscheidung des Jods nach Verabreichung von Dijodyl. Dijodyl (Hersteller: J. D. RIEDEL, Berlin-Britz), ist Ricinstearolsäuredijodid, das einen Jodgehalt von etwa 46—48%, hat. Es gelangt in Tabletten in den Handel, die 0,3 g Dijodyl enthalten. Die Tabletten sind anscheinend unbegrenzt haltbar, ohne sich zu zersetzen, und auch beim Zerkauen völlig geschmacklos. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1164. 8/12. 1919. Chem. Lab. d. Landesheilanstalt Uchtsprunge.)
BORINSKI.

W. Kretschmer, *Über Cignolin*. Das so bezeichnete Dioxyanthranol wird sehr gut vertragen u. hat sich in den bisher behandelten Fällen von Psoriasis, Herpes tonsurans und verschiedenen Ekzemen bewährt. In sehr veralteten Fällen von Psoriasis führten 2 $\frac{1}{2}$ —5%ig. Salben oder Pasten, besonders in Verb. mit der

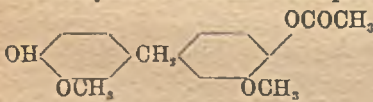
Arsentherapie, zum Erfolge, in jungen genügten schon $\frac{1}{2}\%$ ig. Lsgg. in Bzl., um in wenigen Tagen die Erscheinungen zum Verschwinden zu bringen. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 37. 2 Seiten. Wien, Univ.-Klinik für Geschlechts- u. Hautkrankheiten. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

R. Polland, *Der Chrysarobinersatz „Cignolin“*. (Vgl. KRETSCHMER, Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 37; vorst. Ref.) Vf. erzielte gute Erfolge, als er Cignolin an Stelle von Chrysarobin in Form der DREUwschen Salbe benutzte, wobei der Gehalt, nach der Intensität der Krankheit und der Empfindlichkeit des Patienten zu bemessen, in allgemeinen nur $\frac{1}{6}$ des Chrysarobingehaltes zu sein braucht, um gleiche Wrkg. zu erzielen. Dabei reizt Cignolin weniger, färbt weniger, greift auch die Wäsche nicht so stark an und ist sicher für die Augen weniger unangenehm. Selbst bei einer mißbräuchlichen Anwendung großer Mengen traten keinerlei Vergiftungserscheinungen durch Resorption, vor allem keine Nierenreize ein, sondern nur ganz oberflächliche Hautentzündung. (Wien. med. Wchschr. 1919. Nr. 37. 4 Seiten. Graz, Dermatolog. Klinik. Sep. v. Verf.) SPIEGEL.

v. Cube, *Über unsere Erfahrungen mit Ristin bei Krätze*. Auf Grund der Erfahrungen an rund 550 Patienten wird Ristin als prompt wirkendes, reiz- und geruchloses Krätzemittel empfohlen, das den ausländischen Mitteln Perubalsam und Styra durchaus gleichwertig, dabei in der Anwendung angenehmer ist. (Med. Klinik 1919. Nr. 9. 2 Seiten, Weingarten, Reservelazarett II. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Franz Jaeger, *Ist das Tenosin ein brauchbarer Secaleersatz?* Wenn auch die im Schrifttum vorhandenen Berichte über dieses aus p-Oxyphenyläthylamin und β -Imidazolyläthylamin bestehende Präparat einander teilweise widersprechen, so kann es Vf. auf Grund eigener Erfahrungen in 250 Fällen in der Nachgeburtsperiode, bei denen es nur achtmal versagte, als brauchbaren Ersatz von Secale bezeichnen. (Zentralbl. f. Gynäkol. 1919. Nr. 29. 4 Seiten. München, Mütterheim des Vereins Mutterschutz. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Hans Hirschfeld, *Euguforn, ein neues Desodorans*. Euguforn ist ein teilweise acetyliertes Kondensationsprod. aus Guajacol u. Formaldehyd u. entspricht in seiner Zus. der nebenstehenden Formel. Es ist ein graubraunes, geruchloses Pulver, das sich als Desodorans bei übelriechenden Krebsgeschwüren gut bewährt hat. (Hersteller: Chem. Fabrik Güstrow.) (Berl. klin. Wchschr. 58. 1189. 15/12. 1910. Berlin, Univ.-Inst. f. Krebsforschung an der Charité.) BORINSKI.



5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

H. Guggenheimer, *Vergleichende Untersuchungen über Stickstoffausscheidung kranker Nieren mittels Harnstoffbelastung und Ambardscher Konstante*. Die Best. der AMBARDschen Konstante lieferte meist Ergebnisse, die mit denen des Stoffwechselversuchs mit Harnstoffbelastung gut übereinstimmten. Das Verf. gestattet außerdem, die N-Retention schon im ersten Stadium, wo der Titer des Blutharnstoffs noch keine merkliche Erhöhung zeigt, zu erkennen. (Biochem. Ztschr. 99. 297—306. 27/11. [11/9.] 1919. Berlin, III. Mediz. Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

Else Hirschberg und **H. Winterstein**, *Stickstoffsparende Substanzen im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 105. 1; C. 1919. III. 446.) Vf. untersuchten den Einfluß, den verschiedene N-haltige und N-freie Substanzen auf den N-Umsatz des isolierten Froschrückenmarks im Ruhe- u. Reizstoffwechsel auszuüben vermögen. Entweder wurde der N-Gehalt der einen Hälfte des isolierten Froschrückenmarks sogleich und der der anderen nach entsprechend langem Verweilen in der auf ihre Wrkg. zu untersuchenden Lsg. festgestellt und der so ermittelte N-Verbrauch mit dem normalerweise bei Aufenthalt in physio-

logischer NaCl-Lsg. zu beobachtenden verglichen, oder es wurde der N-Umsatz bei der einen Hälfte des Rückenmarks in gewöhnlicher physiologischer NaCl-Lsg., bei der anderen in NaCl-Lsg. unter Zusatz der betreffenden Substanz unter sonst gleichen Bedingungen untersucht und die absol. Größe des N-Verbrauchs aus dem durchschnittlichen Anfangsgehalt berechnet. Es ergab sich bei Zusatz verschiedener anscheinend unschädlicher Stoffe eine Verminderung des N-Umsatzes. Die N-Ersparnis durch Dextrose (0,5%) betrug im Ruhestoffwechsel etwa 30%, im Reizstoffwechsel etwa 80%. Galaktose (0,5%) ist nur von geringem Einfluß, trotzdem sie im Ruhestoffwechsel am stärksten umgesetzt wird und auch die größte Fettersparnis bedingt. Froschblutserum, Hühnereiweiß (0,1—1%), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,01%), Glycerinammoniumphosphat (0,1%), Glykokoll (0,02%), Alanin ($\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{50}$ -n.), Tyrosin ($\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{500}$ -n.), Cystin ($\frac{1}{1000}$ -n.), Phosphatide (Lecithin, Protagon) und Cerebrin erwiesen sich als wirksame Eiweißsparer. Alanin und Cerebrin erwiesen sich besonders wirksam. Letzteres vermochte den Ruheumsatz des Rückenmarks auf 10 bis 20% des normalen Wertes herabzudrücken. Die Lipide nehmen mithin auscheinend wichtigen Anteil an dem Stoffwechsel der Nervenzentren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 9—20. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

Else Hirschberg und H. Winterstein, *Fettsparende Substanzen im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 9; vorst. Ref.) Es zeigte sich, daß ebenso wie Zucker auch Aminosäuren, Phosphatide und Cerebroside eine Ersparnis an Fettsubstanzen bewirken, die jedoch im allgemeinen geringer ist als die durch die gleichen Stoffe bedingte Ersparnis an N-haltigen Gewebssubstanzen, woraus hervorgeht, daß es sich bei diesen außer um eine Ersparnis von Lipiden auch um eine solche von Eiweiß handelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 21—23. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Else Hirschberg, *Die Verwertung von „Calorose“ im Stoffwechsel der nervösen Zentralorgane*. Calorose ist ein durch Kochen von Rohrzucker mit Weinsäure hergestellter dicker Sirup, der 73% Invertzucker (Dextrose und Lävulose zu gleichen Teilen) einige % Rohrzucker und ca. $\frac{1}{4}$ % weinsaures Na enthält. Die Prüfung des Präparates auf den Stoffwechsel des isolierten Froschrückenmarks ergab, daß es zwar insofern als Ersatz für Traubenzucker zu dienen vermag, als es von den nervösen Zentralorganen umgesetzt wird und den Umsatz N-haltiger Gewebssubstanzen vermindert, daß aber seine Verwertbarkeit im Ruhe- und Erregungsstoffwechsel beträchtlich hinter jener der reinen Monosaccharide, vor allem des Traubenzuckers zurückbleibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 24—27. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Else Hirschberg und H. Winterstein, *Über den Stoffwechsel des peripheren Nervensystems*. Vf. verfolgten mit den in den früheren Mitteilungen (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 9ff.; vorst. Ref.) auf das Zentralnervensystem angewandten Methoden am Froschischiadicus den im Ruhe- u. Reizstoffwechsel zu beobachtenden Zuckerverbrauch in der umgebenden Lsg., sowie den Umsatz an „Fettstoffen“ und an N-haltigen Substanzen im Gewebe und die Beeinflussung des N-Verbrauchs durch Zufuhr von Stoffen. Es zeigte sich, daß auch der N. Ischiadicus wie das isolierte Froschrückenmark in der umgebenden Lsg. einen Zuckerverbrauch bedingt und Fett- und Eiweißsubstanzen des eigenen Gewebes konsumiert; sämtliche Vorgänge werden auch hier durch elektrische Reizung gesteigert. Galaktose wird in der Ruhe, Glucose bei Reizung am meisten umgesetzt, welche letztere auch hier die größte Ersparnis im N-Umsatz zu bewirken vermag. Alanin, Lecithin, Protagon und Cerebrin erwiesen sich hier ebenfalls als die besten N-Sparer. Die zwischen dem Stoffwechsel des peripheren und des zentralen Nervensystems feststellbaren Unterschiede sind somit quantitativer Natur, indem der erstere um etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ hinter jenem des letzteren zurückbleibt. Nimmt man an, daß das Froschrückenmark

zu ungefähr gleichen Teilen aus grauer und weißer Substanz besteht, und daß die chemischen Prozesse in der letzteren mit jenen im peripheren Nerven übereinstimmen, so würde sich ergeben, daß der Stoffwechsel der grauen Substanz etwa 2 bis 3-mal so groß ist, wie der der weißen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 27—37. 5/10. [28/7.] 1919. Rostock, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Zeehuisen, *Über den Zusammenhang bei Riechstoffen zwischen der elektrischen Aufladung bei Verstäubung und der Geruchsintensität.* Vf. hat die elektrische Aufladung bei Verstäubung für Riechstoffe einer Anzahl Saponine und Antipyretica untersucht. Die Riechstoffe zeigen dabei die stärkste Aufladung. Die Wasserlöslichkeit hat einen großen Einfluß, insofern nur einigermaßen l. Substanzen Ladungen annehmen. Die suspendierten Teilchen sind in dieser Beziehung wirkungslos. Die Alkaloide zeigen die Erscheinung auch, aber sehr viel schwächer als die drei übrigen besprochenen Gruppen, da ihre Löslichkeit nur eine geringe ist. In homologen Reihen gehen Geruch und Aufladung bei der Verstäubung einander parallel. Ein derartiger Vergleich wurde auch an 26 aus verschiedenen Körpergruppen willkürlich herausgegriffenen Riechstoffen durchgeführt. Die Lsgg. wurden so weit verd., daß sich bei der Zerstäubung gerade noch eine Ladungsaufnahme nachweisen ließ. In einem Geruchsmesser gaben diese Lsgg. nur einen sehr schwachen Geruchseindruck, der sich durch Best. der Reiz-, bezw. Empfindungsschwelle quantitativ beurteilen ließ. Im allgemeinen fällt die Grenze der Wahrnehmbarkeit des Geruches u. der Wahrnehmbarkeit der Ladung zusammen. Vf. vermutet, daß sowohl die Geruchsintensität wie die Ladungserscheinung von der Flüchtigkeit der Stoffe wie der Erniedrigung der Oberflächenspannung des W., welche sie hervorrufen, abhängt. Dies wird durch eine Tabelle belegt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 11—14. 31/5. 1919.) BYK.

H. Chabanier, *Ein experimentelles Kriterium des Diabetes: die kritische Glykämie.* Im Anschluß an seine Befunde über den Zusammenhang von Blutzuckerspiegel und Acetonurie (C. r. soc. de biologie 82. 1108; C. 1920. I. 179) bezeichnet Vf. als „kritische Glykämie“ die untere Grenze des Blutzuckerwertes, bei welcher der Kohlenhydratstoffwechsel noch normal verläuft. Die „kritische Glykämie“ des Diabetikers liegt erheblich höher als die des normalen Menschen; beim Gesunden stellt sich Acetonurie bei einem Blutzuckerwert von 0,80—0,85 ein, beim Diabetiker wurde Acetonurie bei einem Blutzuckerwert von 1,20 bis aufwärts zu 7,50 beobachtet. Aus der Höhe der „kritischen Glykämie“ kann man auf die Schwere eines Diabetes schließen. Durch Verfolgung der „kritischen Glykämie“ kann man den Verlauf der Stoffwechselstörung, und die Wirkung eines Medikamentes oder den Einfluß einer Diät auf die Stoffwechselstörung beurteilen. Im einzelnen geht man praktisch folgendermaßen vor: Man setzt den Kranken auf kohlenhydratreiche Kost und stellt fest, daß kein Aceton ausgeschieden wird. Nun vermindert man allmählich die Kohlenhydrate, und sobald Aceton im Urin auftritt, bestimmt man den Blutzuckerspiegel: Dieser Wert ist die „kritische Glykämie“. (C. r. soc. de biologie 82. 1121—23. 8/11*. 1919.) ARON.

Max Stoß, *Das weiße Blutbild bei chronischer Malaria mit besonderer Berücksichtigung der Monocyten.* Bei chronischer Malaria tertiana trat schon einen Tag vor dem zu erwartenden Anfall eine absol. Vermehrung der Monocyten auf etwa 1000 im Kubikmillimeter auf. Nach mehreren aufeinanderfolgenden Anfällen trat kurzdauernde neutrophile Leukopenie auf, eine neutrophile Leukocytose setzte schon am zweiten Tage nach dem Anfall ein. Die nach dem Anfall auftretende Lymphocytose von etwa 5000 in 1 cmm hielt nur ca. eine Woche an. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle waren die Gesamtleukocyten erhöht, ebenso die Monocyten; beides wird als Rk. des funktionstüchtigen myeloischen Systems aufgefaßt. Die Plasmodienträger zeigten nur mäßige Monocytose, 7,9% absol. 731.

(Berl. klin. Wchschr. 56. 1135—37. 1/12. 1919. Nürnberg-Ludwigsfeld, ehemalige Malaria-Station d. Reservelazarett.) BORINSKI.

Le Fèvre de Arrie, *Wirkung kolloidaler Metalle auf das Diphtherietoxin*. Der Einfluß kolloidaler Lsgg. von Ag, Au, Pt, Mn und Fe auf das Diphtherietoxin wurde im Reagensglas und im Tierversuch studiert. Während diese kolloidalen Metalle, wenn sie Meerschweinchen getrennt vom Toxin injiziert werden, wirkungslos sind, kann man eine deutliche toxinzerstörende Wrkg. nachweisen, wenn man Toxin und kolloidales Metall erst im Reagensglas 1 Stde. aufeinander einwirken läßt und dann das Gemisch Meerschweinchen einspritzt. Die kolloidalen Lsgg. von Au, Pt und Ag sind auch hierbei ohne wesentliche Wrkg., die des Fe und besonders das Mn zeigen aber eine deutliche Herabsetzung der Aktivität des Diphtherietoxins. (C. r. soc. de biologie 82. 1143—44. [11/10*.] 8/11. 1919. Brüssel, Univ.-Inst. f. Therapie.) ARON.

H. Bechhold, *Eine Ultrafiltrationsstudie mit Diphtherietoxin und -toxon*. Versa., in denen nach teilweiser Filtration eines Toxin-Antitoxingemisches durch das 2,5 und 3% Ultrafilter in Filtrat und Rückstand die Konz. an Toxin, Toxon und Eiweiß verglichen wurden, zeigen, daß für Eiweiß keine merklichen Verluste eintreten, die Veränderungen also auf reine Filterwrkg. zurückzuführen sind, daß auch beim Toxon keine oder nur geringe Verluste eintreten, beim Toxin hingegen bedeutende, in erster Linie auf dessen stärkere Adsorbierbarkeit zurückzuführende. (Arbeiten aus d. Inst. f. experim. Therapie und dem GEORG-SPEYER-Hause zu Frankfurt a. M. 7. 27—32. 1919. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Ludwig Neufeld, *Über ein hämolytisches Phänomen des Harns bei chronischer Nephritis*. In dem Harn eines syphilitischen Nephritikers wurde eine stark wirksame, hämolytische Substanz festgestellt. Hammelblut, dem Harn zugesetzt, wurde, auch noch bei Verdünnung des Harns mit physiologischer Kochsalzlg., gelöst, während der Harn andere Blutarten (Menschen-, Meerschweinchen-, Kaninchenblut) nicht zu verändern vermochte. Ebenso wie dem Hammelblut zeigte er sich nur dem artverwandten Rinderblut giftig. Die weitere Unters. dieser hämolytisch wirksamen Substanz ergab, daß dieselbe völlig hitzebeständig ist, sogar das Kochen verträgt. Sie ist ferner dialysabel und läßt sich durch A., A., Chlf. nicht extrahieren. Im vorliegenden Falle erwies sich die Substanz noch in einer Verdünnung von 1:4 giftig. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1159—60. 8/12. 1919. Posen, Med.-diagnost. Inst. von Dr. L. NEUFELD.) BORINSKI.

Theodor Zlocisti, *Zur Theorie des Schwarzwasserfiebers*. Das bisherige Material gestattet den Zweifel, ob für alle Schwarzwasserfälle eine einheitliche Genese möglich ist. An einem Sonderfall wird gezeigt, daß die Theorie, das Schwarzwasserfieber auf eine Chininschädigung zurückzuführen, nicht anwendbar ist; daß vielmehr das Schwarzwasserfieber auch als eine schwache Form der Malariainfektion aufzufassen ist. In solchen Fällen wirkt Chinin als kausale, weil plasmodientötende Therapie. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1157—59. 8/12. 1919. Berlin-Südende.) BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

Heinrich Puchner, *Die „Hysteresis“ wässriger Lösungen humoser Böden*. Aufassung der Hysteresis in einem weiteren Sinn: Als das Gesamtergebnis der fortlaufenden Einw. der heterogenen Bestandteile von Lsgg. und Suspensionen aufeinander. Dazu gehört z. B. die Verschiedenheit des Auskrystallisierens auf Präparatengläsern der krystallinen Bestandteile aus den Extrakten humoser Böden, je nachdem diese Extrakte frisch bereitet oder vorher längere Zeit gestanden hatten. Die Möglichkeit der Erklärung durch Absetzung von Kolloiden beim Stehen wird angedeutet. (Kolloid-Ztschr. 25. 196—207. Nov. [9/6.] 1919. Weihenstephan.) LIEBIG.

Sven Odén, *Die Huminsäuren. Chemische, physikalische und bodenkundliche Forschungen.* Verss. einer chemischen Theorie im Gegensatz zu der bis jetzt vorherrschenden kolloidchemischen. Die Humussäure ist eine vierbasische, mittelstarke Säure, in W. swl., aber leicht kolloidale Lsgg. gebend. Die Formel $(\text{HOCO})_4\text{C}_{60}\text{H}_{55}\text{O}_{24}$ steht in keinem Widerspruch zu den analytischen Befunden verschiedener Forscher, doch ist ihr keine besondere Bedeutung beizumessen. Vf. benutzt deshalb die Formel $\text{H}_4(\text{RHum})$, wobei RHum etwa einem Radikal $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6 = 1332$ entspricht. Die Salze der Alkalien (einschließlich Li) sind l., sämtliche andere dagegen wl. Ein sehr schwacher Lichtkegel bei der ultramkr. Unters. der Alkalisalzlsgg. deutet auf ein hohes Mol.-Gew. hin. Diese Lsgg. diffundieren gut und werden von Tierkohle oder BaSO_4 nicht adsorbiert.

Das Vorhandensein einer Schutzkolloidwrkg. auf Tone wird bestätigt. (Kolloidchem. Beihefte 11. 75–260 1/11. [12/3.] 1919. Upsala, Chem. Univ.-Lab.) **LIESEG.**

Reichsausschuß für Öle und Fette. *Zur Frage des Anbaues und der Akklimatisation der Soja in Deutschland.* Auf Veranlassung des Reichsausschusses wurden an verschiedenen Orten Deutschlands Sojaanbauverss. angestellt. Die Ergebnisse waren derart, daß wenig Aussicht besteht, die Sojabohne durch Züchtungsarbeiten so frühreif und ertragsfähig zu gestalten, daß sie wenigstens in den günstigsten Teilen Deutschlands mit Erfolg angebaut werden könnte. (Chem. Umschau u. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 26. 113–15. 10/8. 1919.) **SCHÖNFELD.**

O. Lemmermann, *Gerstendüngungsversuche.* (Allg. Brauer- u. Hopfentz. 59. 1283. 10/12. 1919. — C. 1920. II. 185.) **RAMMSTEDT.**

F. Bibliographie.

Aberhalden, E., Physiologisches Praktikum, physikalisch-chemische und physikalische Methoden. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1919. gr. 8. XI u. 310 SS. mit 287 Figuren. Mark 16.

Arends, G., Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. 5., vermehrte Auflage, neu bearbeitet von **O. Keller**. Berlin 1919. kl. 8. X und 548 SS. Halbleinenband. Mark 18.

Arendt, R., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie u. Mineralogie. 14. Auflage, bearbeitet von **L. Dörmer**. Leipzig 1919. 8. VI u. 154 SS. mit 1 colorierten Tafel u. 145 Figuren. Gebunden. Mark 4.

Armstrong, E. F., The simple Carbohydrates and Glucosides. 3. edition. London 1919. X and 239 pg. cloth. (12 s. 6 d.)

Arnold, C., Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen. 15. Auflage. Leipzig 1919. 8. XI u. 626 SS. mit 32 Figuren. Halbleinenband. Mark 16.

Barnett, E. de B., Explosives. London 1919. 8. XVI and 241 pg. cloth. (12 s. 6 d.)

Boltzmann, L., Populäre Schriften. 2. Auflage. Leipzig 1919. 8. VI u. 440 SS. Mark 16.

Enthält u. a.: Der 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie; Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft; Entwicklung der Methoden der theoretischen Physik in neuerer Zeit; Gedächtnisreden auf **KIRCHHOFF**, **STEFAN**, **LOSCHMIDT**.

Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. Bearbeitet in Gemeinschaft mit **A. Darapsky**. 14. Auflage. Braunschweig 1919. 8. II u. 672 SS. Mark 13.