

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 7.
(Wiss. Teil.)

18. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Leonor Michaelis und Peter Rona, *Die Adsorbierbarkeit der sog. oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien*. Zum indirekten Beweis, daß die Kohle ein in spezifischer Weise hohes Adsorptionsvermögen gegen C-reiche Nichteletrolyte besitze, daß diese sogenannte Adsorption also doch irgendwie chemisch zustande komme, wurden Adsorptionsverss. mit Tributyrin, Heptyl- u. Octylalkohol (als Nichteletrolyten) auf SiO_2 , amorphem Si, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , Kaolin angestellt. Entweder wurden diese „oberflächenaktiven“ Nichteletrolyte gar nicht oder nur spurenweise adsorbiert. Nur auf Talk war die Adsorption etwas deutlicher. Alle standen jedenfalls außerordentlich stark hinter der Kohle zurück. (Kolloid-Ztschr. 25. 225—29. Dez. [22/7.] 1919. Berlin, Biol. Lab. d. Städt. Krankenhauses am Urban.)

LIESEGANG.

Toni von Hagen, *Über das Zusammenschweißen fester Pulver durch Druck*. Es sollte untersucht werden, in welcher Weise die Eigenschaft von Preßkörpern aus reiner gepulverter anorganischer Substanz von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials, sowie von den Versuchsbedingungen abhängen; ferner, ob es möglich ist, den Preßvorgang mit verwandten physikalischen Eigenschaften in Verb. zu bringen und die gemachten Beobachtungen einheitlich zu deuten. Es wurde eine größere Anzahl chemisch und kristallographisch definierter Stoffe, die durch ein Sieb von 25 Maschen/qmm hindurchgesiebt waren, in einer Schraubenpresse mit einem Drucke von 500 kg/qcm zu zylindrischen Körpern von etwa 0,15 g Gewicht zusammengepreßt. Die so erhaltenen Preßkörper lassen sich ihrem Aussehen nach als nicht preßbar, pulvrig, glatt, homogen oder plastisch bezeichnen. Zur Best. eines quantitativen Maßes für die Festigkeit der Preßkörper wurde ein App. gebaut, der die Messung des Drucks bis etwa 230 kg/qcm gestattete, der zum Zertrümmern der Preßkörper notwendig war. Für widerstandsfähigere Preßkörper wurde die Härte mittels eines Sklerometers gemessen. Festigkeit und Aussehen der Preßkörper hängen von folgenden Umständen ab: Chemisch und kristallographisch zusammengehörige Stoffe ergeben gleiches Aussehen und gleiche Festigkeit. Die Preßbarkeit wird vom F. des Stoffes beeinflußt, und zwar entspricht einem höheren F. eine geringere Preßbarkeit. Die Preßbarkeit nimmt mit steigender Härte (nach MOHS) rasch ab. Stoffe der Härte 1—1,5 ergaben plastische, 1,5—2,5 homogene, glatte oder pulvrige Preßkörper. Von der Härte 2,5 an nimmt die Preßbarkeit schnell ab und hört über Härte 5 ganz auf. Das SPRINGSche Ergebnis, daß Feuchtigkeit die Preßbarkeit anorganischer Salze befördert, konnte bestätigt werden. Die Menge des konstitutionell gebundenen W. beeinflußt die Preßbarkeit nicht in gesetzmäßiger Weise. Die Festigkeit der pulvrigen und glatten Preßkörper hängt von der Korngröße ab und wächst mit kleinerem Korn. Zusätze von gut preßbarer zu schlecht preßbarer Substanz erhöhen stets die Festigkeit von Preßkörpern aus letzterer. Die Preßbarkeit gemischter Stoffe ist keine additive Eigenschaft, indem die Festigkeitskurve für Preßkörper aus zwei Stoffen in verschiedener Zusammensetzung konvex oder konkav gegen die Abszisse gebogen ist.

Es wurden ferner Preßkörper aus bestimmtem Korn von 0,5 g Gewicht mit Drucken von 560—9800 kg/qcm hergestellt. Aussehen, Härte und D. der erhaltenen

Preßkörper sind Funktionen des Drucks. Die D. steigt für pulverige und glatte Körper mit dem Druck linear an, bis sie der D. der Substanz nahegekommen ist, und zugleich das Aussehen des Körpers homogen wurde. Die Dichtekurve biegt dann scharf um und verläuft schließlich nahezu parallel zur Abszisse. Auch Aussehen und Härte ändern sich nach dem Erreichen des homogenen Zustandes nicht mehr.

Zur Erklärung der Natur des Preßvorgangs wurde die Plastizität der Krystalle herangezogen. Zwischen Preßbarkeit und Plastizität ist ein weitgehender Parallelismus vorhanden. Der homogene Zustand wird durch lückenloses Aneinanderlegen der einzelnen Krystalle erzeugt und steht im engsten Zusammenhange mit dem festen Zustande; so wurde das Aussehen und die Härte der homogenen Preßkörper durch Steigerung des Drucks nicht, und die D. nur in geringem Maße geändert. (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 375—86. 1/12. [28/7.] 1919. Physik.-Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) J. MEYER.

G. Weissenberger, *Zur Nomenklatur der Kolloide*. Gewöhnlich wird nicht allein das Prod. des Gelatinierungsvorganges als Gel bezeichnet, sondern auch das Prod. des Koagulationsvorganges. Letzteres kann aber hinsichtlich des Dispersitätsgrades jenseits der für Kolloide festgehaltenen Grenzen liegen. Das Koagulationsprod. werde daher besser mit Koagel bezeichnet. (Kolloid-Ztschr. 25. 230. Dez. [29/7.] 1919. Wien, Lab. f. anorg. Chem. d. techn. Hochsch.) LIESEGANG.

Eduard Richter, *Bemerkenswerte übereinstimmende kolloide Metallreaktionen, Spektralanalyse und Blutfarbstoff*. Durch Mischen von Legg. von Adrenalin oder Alloxan, Tannin, Dimethyl-p phenylendiamin mit AuCl_3 -Lsg. kann man rote oder blaue Goldsole herstellen. „Auch andere Metalle, wie Silber, Uran, Cer, Lanthan, Didym, Thor und vor allem Platinchlorid, geben Farbänderungen ähnlichen Charakters“. Daraus geht hervor, daß gewisse Diamine eine besonders starke Reduktionskraft haben und wahrscheinlich mit den Reduktionskörpern der Aminogruppen im Tierorganismus auf gleiche Stufe zu stellen sind. Aber auch gewisse Oxygruppen vermögen derartige Reduktionen hervorzurufen. Offenbar beruht die Wrkg. vieler Anaesthetica auf ihrer Reduktionswrkg. im Körper. Die roten Sole zeigen bei der Spektroskopie Adsorptionsstreifen in Gelb u. Grün, die braunen dagegen im Violet. (Kolloid-Ztschr. 25. 208—11. Nov. [18/7.] 1919. Hamburg.) LIESEGANG.

K. Arndt, *Die Elektrochemie*. Bericht über die Jahre 1916—1918. (Chem. Ind. 42. 353—79. 25/11. 403—28. 10/12. 1919. Charlottenburg.) JUNG.

M. Blaschke, *Die Fortschritte der Photochemie im Jahre 1918*. (Vgl. Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 14. 43; C. 1919. I. 502). Fortschrittsbericht. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 15. 89—98. 1/11. 1919.) PFLÜCKE.

C. W. Waidner, E. F. Mueller und Paul D. Foote, *Standard-Temperaturskala*. Nach einleitender Erwähnung der ersten internationalen Temperaturskala (Wasserstoffskala) werden die von den (nationalen) physikalischen Anstalten in den letzten Jahren gemachten Vorschläge für eine internationale Skala im Intervall -40 bis $+1100^\circ$, sowie die für die Temperaturskala oberhalb 1100° als Fixpunkte in Betracht kommende Best. der FF. des Pd und Pt und die Best. des F. von W an Hand der einschlägigen Literatur eingehend besprochen. Die durch das Bureau of Standards angewandte Standardtemperaturskala ist im Intervall von -40 bis $+450^\circ$ fixiert durch das Platinwiderstandsthermometer, geeicht in Eis, Wasserdampf und Schwefeldampf ($444,6^\circ$), im Intervall $450-1100^\circ$ durch die Fixpunkte (E. E. von Sb, Ag, Au und Cu); die Interpolation zwischen diesen Punkten wird durch das Thermolement (Pt, Pt 90—Rh 10), geeicht auf 2 dieser Fixpunkte (gewöhnlich Sb und Cu) und auf Zn, bestimmt. Die Temperaturskala oberhalb 1100° ist basiert auf der Extrapolation des Gesetzes von WIEN (oder PLANCK) mit

Anwendung des F. von Au (1063°). (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2051—63. Sept.) DITZ.

C. E. Mendenhall, *Fundamentalgesetze der Pyrometrie*. Diese werden ausführlich erörtert. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2125—33. Sept.) DITZ.

A. G. Worthing, *Strahlungsvermögen und Temperatur von nicht schwarzen Körpern*. Nach Besprechung der theoretischen Verhältnisse auf Grundlage des KIRCHHOFFSchen u. des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes werden das Wesen der Strahlungs-pyrometrie und die Methoden für die Ermittlung des Strahlungsvermögens u. der Strahlungstemp. eingehend erörtert, u. wird auf die Wichtigkeit solcher Unterss. für wissenschaftliche und technische Zwecke hingewiesen. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 1895—1927. Sept.) DITZ.

Edward P. Hyde, *Die hohe Temperaturskala und ihre Anwendung für die Messung der wahren Temperatur und der Glühfärbentemperatur*. Die Grundlagen für die Best. und die Beziehungen zwischen diesen Temp., sowie die Bedeutung der Ermittlung der scheinbaren Temp. eines schwarzen Körpers werden erörtert. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 1969—74. Sept.) DITZ.

B. Anorganische Chemie.

Alfred Stock, *Einige Nomenklaturfragen der anorganischen Chemie*. Während die Nomenklatur der Komplexverb. durch WERNER eine fast allgemein angenommene Ordnung erfahren hat, ist die Kennzeichnung der Wertigkeit der Elemente in ihren Verb. noch nicht befriedigend gelöst. Vf. schlägt vor, hierfür die von K. A. HOFMANN (Lehrbuch der anorganischen Chemie, neue Auflage) auf Vfs. Vorschlag angewendete Bezeichnung zu wählen, nach der die Wertigkeit durch eine dem Elementnamen angefügte in Klammern gesetzte Ziffer gekennzeichnet wird; z. B. PCl_3 : Phosphor-(3)-Chlorid; FeSO_4 : Eisen-(2)-Sulfat, gelesen Eisen-zwei-Sulfat; Fe_2O_3 : Eisen-(2,3)-Oxyd. Wo die Wertigkeit zweifelhaft ist oder nicht bezeichnet werden soll, kann es bei den gebräuchlichen Namen bleiben. Ferner wird darauf hingewiesen, daß es „Carbid“ und „Hydrid“ heiße und nicht in Anlehnung an das französische „Carbur“ u. „Hydrur“. „Peroxyde“ sollen nur Oxyde mit Peroxydcharakter genannt werden, die also mit W. oder Säuren H_2O_2 geben, wie Na_2O_2 , BaO_2 , nicht aber MnO_2 , PbO_2 . Weiterhin wird empfohlen, an der Bezeichnung „unterschweflige Säure“ (Salze: Hyposulfite) für die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und von „Thioschwefelsäure“ (Salze: Thiosulfate) für die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ festzuhalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 32. 373—74. 9/12 [8/11.] 1919. Berlin-Dablem.) RÜHLE.

Erh. Vortisch, *Die Mischkrystalle (K,Na)Cl in ternären Systemen*. Erwiderung auf die Erwiderung E. JÄNECKEs (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1919. 271; C. 1919. III. 1040). Die von JÄNECKE aus rein theoretischen Gesichtspunkten aufgestellte Behauptung, daß das System (Ba,K,Na)Cl ein ternäres sei, setzt voraus, daß bei der tiefsten Temp., bei der im ternären System Fl. noch möglich ist, nämlich 542°, in dem binären System (K,Na)Cl im Gleichgewicht noch vollständige Homogenität aller (K,Na)Cl-Mischungen besteht, daß dieses System erst unterhalb etwa 375° Entmischungen im festen Zustande zeigt, u. daß ternäre Mischkrystalle sich nicht bilden. Die experimentelle Unters. des Systems (Ba,K,Na)Cl, die zuletzt ausschlaggebend sein muß, hat aber ergeben, daß der nach der Theorie zu erwartende Typus nicht auftritt. Vielmehr sind die Mischkrystalle (K,Na)Cl im ternären Gebiet unterhalb einer kritischen Temp. T_c nicht mehr in lückenloser Reihe vorhanden. Für die Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruchs stehen zwei Wege offen. Den ersten, nämlich die Annahme, daß sich die dritte Komponente an der B. der — also ternären — Mischkrystalle beteiligt, schlug H. BRAND (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 32. 627) ein bei der Deutung der Krystallisationsvorgänge im System (Cd,K,Na)Cl; es ist hierbei nicht

unbedingt erforderlich, daß die Konz. der dritten Komponente in den Mischkrystallen eine experimentell bestimmbare Grenze erreicht. Vf. wählt die zweite Erklärungsmöglichkeit für das von ihm untersuchte System, nämlich daß bei den erst unterhalb 375° auftretenden Entmischungen im binären System (K,Na)Cl eine Überschreitung der kritischen Entmischungstemp. T_m vorliege. Die Mischkrystalle (K,Na)Cl wären dann auch im binären System unterhalb T_m nicht mehr im stabilen Gleichgewicht, sondern als *unterkühlte Mischkrystalle* anzusehen. Daß es sich im System (K,Na)Cl tatsächlich um eine Überschreitung der Entmischungstemp. handelt, und daß eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen nur oberhalb 500° bestandfähig ist, ist inzwischen von B. NACKEN (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1918. 192; C. 1919. I. 77) nachgewiesen worden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1919. 203—99. 15/10. Berlin. Min.-petrogr. Inst. d. Univ.) BISTER.

Georg Berg, *Die Beziehungen der primären Gangmineralien zueinander und zu den Eruptivgesteinen.* (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 101; C. 1919. III. 978.) Fortsetzung u. Schluß. Es werden die Kupfer-, Bleizink-, Quarzkies-, Goldtellur-, Antimon-, Quecksilber-, Apatit- und Titanerze, die Magnetkieslager u. andere unter dem Gesichtspunkt ihrer Abhängigkeit voneinander und von den Eruptivgesteinen eingehend behandelt und in das in dem ersten Aufsatz aufgestellte graphische Schema eingeordnet. Zum Schluß werden die thermalmetamorphen Veränderungen kurz besprochen, denen die Nachbargesteine bei der Entstehung der Erzgänge unterworfen werden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 118—25. Aug. 1919. Berlin.) BISTER.

Robert Schwarz und Hugo Deisler, *Zur Existenzfrage des Zirkonmonoxyds.* An Hand eingehender Verss. unter den verschiedensten Bedingungen wird gezeigt, daß bei der Reduktion von Zirkondioxyd mit Magnesium ein *Zirkonmonoxyd* von der Zus. ZrO nicht gebildet wird. Bei der Reduktion entsteht vielmehr ein Gemisch von ZrO_2 mit elementarem Zirkon, dessen Zus. je nach den Versuchsbedingungen wechselt und bis zu 80% Zr aufweisen kann. Weiterhin scheint bei der Rk. auch in geringem Maße B. eines *Magnesiumzirkonids* stattzufinden. Beim Eintragen des Rohprod. in konz. HCl entwickelt sich lebhaft H und ein oft zur Selbstentzündung neigendes, mit fahlgrüner Flamme brennendes Gas, das bei der Verbrennung an einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr einen Beschlag von ZrO_2 absetzt und somit als Zirkonwasserstoff anzusprechen ist. Weitere Unters. über diese Verbb. behalten sich die Vf. vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1896 bis 1903. 15/10. [11/8] 1919. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) PFLÜCKE.

A. Gutbier und E. Sauer, *Studien über Schutzkolloide. Zweite Reihe: Cetraria islandica als Schutzkolloid.* IV. Mitteilung: *Über kolloides Kupfer.* (Forts. von GUTBIER, HUBER, KRÄUTER, Kolloid-Ztschr. 18. 65; C. 1916. I. 1218; ferner vgl. GUTBIER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 32. 347; C. 1902. II. 1300; GUTBIER und HOFMEIER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 44. 225; C. 1905. I. 1214.) Auch die durch den *Extrakt von isländischem Moos* geschützten *kolloiden Kupferlösungen* sind recht empfindlich. Anscheinend geringfügige Abweichungen bei der Bereitung des Extraktes vermögen weitgehend Einfluß auf die Schutzwirkg. auszuüben. Je nach der Art der Herst. des Schutzkolloids ändert sich nicht nur die Haltbarkeit der durch Reduktion mit Hydrazinhydrat gewonnenen Lsgg., sondern auch die Farbe, so daß also auch Abstufungen im Dispersitätsgrade erzielt werden. Umgekehrt besitzt man daher in dem Verhalten der durch den Extrakt von isländischem Moos geschützten kolloiden Kupferlsgg. eine recht empfindliche *Reaktion zum Nachweise gewisser Eigenschaften der Schutzkolloide*, z. B. den Reinheitsgrad zu ziehen. Bei Unterss. von Schutzkolloiden empfiehlt es sich daher, nicht nur das Verhalten gegenüber kolloidem Gold, sondern auch gegenüber kolloidem Kupfer zu prüfen. Außer den beiden früher angegebenen Verff. zur *Herstellung des Ex-*

traktes von isländischem Moos (GUTBIER, IRION, SAUER, Kolloid-Ztschr. 18. 1; C. 1916. I. 1216) wurde noch ein drittes Verf. angewendet, bei welchem das nach Verf. I erhaltene abgepreßte Prod. zerrieben, in k., destilliertem W. aufgequollen u. unter häufigem Wasserwechsel und mechanischer Rührung durch Dekantieren einer Art Dialyse unterworfen wurde. Durch zunehmende Reinigung nimmt die Neigung des Kolloids, flockige Ndd. abzuschneiden, ab, und die Zähigkeit, sowie die Schutzwrkg. auf kolloides Kupfer zu. Die kolloiden Kupferlagg. sind in der Regel dunkel- bis hellrot; bei größerer Zerteilung auch trübe rot in der Aufsicht und blaugrün in der Durchsicht. Durch Fällung mit A. konnten auch vom Kupfer einige Wochen haltbare reversible feste Kolloide erhalten werden; mit einem Metallgehalt von 13,43% schien die Grenze des absolut reversiblen Zustands erreicht zu sein. (Kolloid-Ztschr. 25. 145—53. Okt. [8/5.] 1919. Stuttgart. Lab. für anorg. Chemie d. techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

O. Stutzer, Richard Beck †. Kurze Beschreibung seines Lebens, insbesondere seiner wissenschaftlichen Tätigkeit. Verzeichnis der Veröffentlichungen BECKs. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 149—53. Okt. [30/8.] 1919. Freiberg Sa.) BISTEK.

Emanuel Glatzel, Über einen krystallinischen Normaldolomit von der Kneifelspitze bei Berchtesgaden in Bayern. Beschreibung des Ganges der Untere. eines Dolomits von feinkörniger, zuckerartiger Struktur, der sich in Form kleinerer und größerer Gesteinsbrocken auf der Kneifelspitze und in deren Umgebung findet. Er gibt beim Glühen neben CO_2 nicht ganz 1% W. ab und hinterläßt beim Auflösen in HCl einen minimalen, kaum bestimmbareren Rückstand. Die Zus. entspricht sehr genau der Formel $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, wobei der geringe Wassergehalt nicht berücksichtigt worden ist. D. 2,792. Der Dolomit ist zweifellos aus dem in der ganzen Gegend anstehenden MgO-haltigen, gelblichen Kalkstein dadurch entstanden, daß CO_2 -haltige Tagewässer CaO in Form von Bicarbonat ausgewaschen und dadurch den MgCO_3 -Gehalt vergrößert haben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1919. 289—93. 15/10. [22/6.] 1919. Breslau. Chem. Lab. d. städt. Oberrealschule.)

BISTEK.

Nils Sundius, Skapolith in Kirunagebiet. Der im südlichen Teile des Kirunagebiets sehr verbreitete Skapolith ist auf weite Strecken das einzige oder das vorherrschende helle Mineral, entstanden durch Pneumolyse, wie sein Gehalt an Cl, CO_2 und SO_2 und die paragenetischen Verhältnisse beweisen. Der als regional-pneumatolytische Metamorphose bezeichnete B.-Vorgang ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus basischen Tiefengesteinsmagmen entstammenden genannten Gase während der Intrusion dieser Gesteine weite Bezirke durchtränkt haben. Die übrigen Bestandteile sind hauptsächlich von Feldspat geliefert. Je natronreicher der Feldspat in den skapolithisierten Gesteinen ist, desto marialithreicher ist im allgemeinen der Skapolith. Partialanalysen wurden ausgeführt von 1. einem Skapolith aus Kirunagrünstein von Pahtosvaara, der, unter der Voraussetzung berechnet, daß Cl den Marialith-, SO_2 und CO_2 den Mejonitmolekülen angehören, aus 71% Chlormarialith, 23% Carbonatmejonit und 6% Sulfatmejonit besteht. D. 2,632, 2. einem Skapolith aus Amphibolit von der Südwestseite des Vahäive, bestehend aus 36% Chlorskapolith (Ma), 6% Sulfatskapolith (MaS) und 58% Carbonatmejonit (MeK) D. 2,71—2,72 (analysiert von NAIMA SAHLBOM), 3. einem Skapolith aus Skapolith-Diopsidamphibolit von Kalpivaara. Zus.: $\text{Mg}_{7,4,5}$, MeS_3 , $\text{MeK}_{11,5}$. D. 2,61. (Analyse von SAHLBOM und NORIN) (Akadem. Abhandl. Upsala 1915. 197—224 u. Vetenskapliga och praktiska undersökningar i Lappland anordnade av Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolsg. — N. Jahrb. f. Mineral. 1918. 255—56. 22/2. 1919. Ref. R. BRAUNS.)

BISTEK.

Nils Sundius, *Zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den optischen Eigenschaften und der chemischen Konstitution der Skapolithe*. Mit BORGSTRÖM (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 238; C. 1915. I. 455) bezweifelt Vf. die Existenz von Oxydmejonit oder -marialith und erklärt die andersartigen Befunde durch Verunreinigung oder ungenügende Best. von CO_2 . Folgende Verbb. werden im Skapolith angenommen: Marialith oder Chlormarialith (Ma) = $\text{NaCl} \cdot 3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Sulfatmarialith (MaS) = $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Carbonatmarialith (MaK) = $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Carbonatmejonit (MeK) = $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Sulfatmejonit (MeS) = $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. In der Annahme der Nichtexistenz der Oxydskapolithe wurden die von HIMMELBAUER (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 119. 115; C. 1910. II. 107) analysierten Skapolithe auf Carbonatmejonite umgerechnet und zusammen mit

denen BORGSTRÖMS in 2 Diagramme eingeordnet mit Lichtbrechung $\frac{\omega + \varepsilon}{2}$ und Doppelbrechung als Ordinaten und chemischer Zus. als Abszissen. Die so gefundenen mit steigendem Mejonitgehalt regelmäßig ansteigenden Kurven lassen darauf schließen, daß Stärke der Licht- und der Doppelbrechung wesentlich abhängen von dem Gehalt an CaO und Na_2O . Auf die Doppelbrechung scheint auch der Gehalt an CO_2 wesentlich von Einfluß zu sein, nicht dagegen auf die Lichtbrechung, während Cl und SO_3 für beide Eigenschaften ohne Bedeutung sind. — Chemisch und opt. untersucht wurden: 1. Skapolith etikettiert Olsbo, Froland (Norwegen?) Ma_{71} , MaS_{23} , MeK_{27} . 2. Skapolith etikettiert Hesselkulla (kleine Eisen-grube in Mittelschweden) Ma_3 , MaK_{27} , MeK_{70} . 3. Skapolith aus Pyroxengneis von Mühlfeld im Waldviertel Ma_4 , MaK_{36} , MeK_{60} . Der Berechnung der beiden letzteren — nach den Analyseergebnissen fast reinen Carbonatskapolithen — wurden die neuen Formeln $\text{NaHSO}_4 \cdot 3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und $\text{NaHCO}_3 \cdot 3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, zugrunde gelegt. Da den Berechnungen bedeutende Schwierigkeiten entgegenstehen, so sind auch andere Deutungen möglich. Die angenommenen Berechnungen aus den chemischen Analysen stimmen mit den aus den Lichtbrechungsdiagrammen sich ergebenden Werten gut überein, während aus den Geraden der Doppelbrechung sich Werte ergeben, die um 17, bzw. 28% Ma abweichen, was durch den Einfluß des CO_2 erklärt wird. Diese Carbonatskapolithe nähern sich in der Doppelbrechung dem ebenfalls CO_2 -haltigen Canerinit. — Es wird davor gewarnt, die Skapolithe allein nach der Doppelbrechung bestimmen zu wollen. Besonders bei hoher Doppelbrechung ist immer gleichzeitige Berücksichtigung der Lichtbrechung notwendig. (Bl. of the Geol. Inst. of Upsala 15. 1—12. 1916; N. Jahrb. f. Mineral. 1918. 257 bis 259. 22/2. 1919. Ref. R. BRAUNS.)

BISTER.

Oskar Weigel, *Die Wasserbindung in den Zeolithen*. Vf. wendet sich gegen die von A. BEUTELL und seinen Mitarbeitern K. BLASCHKE und G. STOKLOSSA (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 4. 195; C. 1915. I. 397. 1083. N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 42. 1; C. 1917. II. 420) vertretene Auffassung, daß die Zeolithe Wasser-verb. von der Art der gewöhnlichen Salzhydrate seien. Zu diesem Ergebnis waren die genannten Autoren durch Wässerungsverss. gekommen, wobei sie, im Gegensatz zu den als kontinuierlich festgestellten Entwässerungskurven, stufenweise Wasseraufnahme gefunden hatten. Dieser Widerspruch wurde durch die Hypothese zu erklären versucht, daß der Wassergehalt der Zeolithe eine Funktion nicht nur der Temp. und des Dampfdruckes, sondern auch der Kohäsion sei. Nach eingehender Besprechung der Mängel dieser Arbeiten sowohl was die Versuchsanordnung betrifft, wie auch hinsichtlich der Beweiskraft der Ergebnisse für die daraus abgeleiteten Folgerungen, beschreibt Vf. seine erneuten exakten Entwässerungsverss. an einem isländischen *Heulandit*, der wasserfrei die Zus. $[\text{CaO}, \text{MgO}, \text{SrO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}] \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ hatte, bei variabler Temp. und konstantem Druck. Von der Unters. der isothermen Entwässerung wurde abgesehen, da einer Erniedrigung des Dampf-

druckes bis zur Grenze ausreichender Genauigkeit nur ein Wasserverlust der Zeolithe von etwa 1 Mol. entspricht, so daß diese Vers. nicht entscheidende Ergebnisse zeitigen könnten. Es wurden 3 Entwässerungskurven aufgenommen u. gleichzeitig an einem Spaltblättchen || (010) von 1,082 mm Dicke Doppelbrechung u. Auslöschungsschiefe gemessen. Durch einen besonderen, ausgedehnten Vers. wurde festgestellt, daß entgegen der Behauptung BEUTELLS, Wässerung u. Entwässerung, wenigstens unterhalb 200°, zu dem gleichen Ergebnis führen, wenn wirklich der Eintritt des Gleichgewichtszustandes abgewartet wird, wozu es bei der Wässerung erheblich längerer Zeiten bedarf, als bei der Entwässerung. — Für die Abhängigkeit sowohl der Wassergehalte, wie der opt. Eigenschaften von der Temp. ergaben sich Kurvenzüge, deren Stücke sich bei den Tempp. schneiden, wo der Wassergehalt ganzen Molzahlen entspricht. Hieraus darf nicht der — allerdings naheliegende — Schluß gezogen werden, daß diesen Schnittpunkten Salzhydrate entsprechen, die mit ihren Entwässerungsprodd. in jedem Verhältnis mischbar sind, denn alle Knickpunkte der Wassergehaltkurve liegen mit großer Genauigkeit auf einer Geraden, und zwar so, daß ein Wasserverlust von einem ganzen Mol. jedesmal einer Temperatursteigerung von etwa 62° entspricht. Die Kurvenstücke gehören also nicht einzelnen voneinander unabhängigen Hydraten an, sondern Gliedern einer gesetzmäßig verbundenen Reihe von Silicatwasserverb. Vf. schließt aus seinen Beobachtungen, daß im Heulandit einerseits W. und Silicat sich in molekularer Feinheit durchdringen, er also kein inhomogenes Gebilde sei, andererseits sämtliche Wassermoleküle in gleicher Art gebunden sein müssen, also nicht z. B. ein Teil des W. konstitutiv, ein Teil Krystallwasser sei. In Anlehnung an TAMMANN'S neueste Betrachtungsweise der Mischkrystalle schlägt Vf. folgendes Bild des Raumgitters eines wasserhaltigen Zeolithen vor: in den Maschenräumen des relativ starren Silicatraumgitters trachten die sehr beweglichen Wassermoleküle oder ihre Teile entsprechend ihrem thermischen Drucke nach möglichst gleichmäßiger Verteilung. Andererseits streben die im regelmäßigen Krystallgitter angeordneten Silicatmoleküle oder ihre Teile durch ihre Attraktionskräfte, die Wassermoleküle in mit der Symmetrie des Gitters völlig verträglichen Lagen festzuhalten. Beiden Bestrebungen kann nur dann in weitgehendstem Maße genügt werden, wenn die Zahl der Wassermoleküle ein ganzes Vielfaches der Zahl der Silicatmoleküle ist, da nur dann die Anordnung der Wassermoleküle um jedes Molekül des Silicatgitters die gleiche sein kann, daher liegen nur die diesen Mischungen entsprechenden Punkte der Entwässerungskurve auf einer Geraden, die Punkte der dazwischen liegenden Mischungen weichen etwas davon ab. — Durch die Unters. ist festgestellt, daß die Auffassung RINNES der Zeolithe als krystalline Substanzen mit amikroskopischem Kolloidzustand in keiner Weise durch BEUTELL und seine Mitarbeiter widerlegt ist. Die Abweichung von den Beobachtungen RINNES, daß die Auslöschungsschiefe sich zwar oberhalb 100° weniger ändert, als bei tieferen Tempp., aber bis 220° doch sicherlich keinen konstanten Wert annimmt, zeigt, daß in keinem Temperaturbereich zwischen 15 und 220° der Heulandit als rhombisch angenommen werden kann, wie RINNES auf Grund seiner Messungen wollte. (Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. gesamten Naturwiss. zu Marburg. 1919. Nr. 5. 1—16. 27/11. [21/10.*] 1919. Sep. v. Vf.)

BISTER.

A. Lacroix und Tilho, *Geologische Skizze von Tibesti, Borkou, Erdi und Ennedi*. — Die sedimentären Formationen. Geologische und petrographische Beschreibung der die untersten Schichten Tibestis und der benachbarten Gegenden bildenden Sandsteine. Die ältesten Schichten sind weiße u. gefleckte, gewöhnlich etwas Muscovit enthaltende Sandsteine, deren Zement meist aus Ton besteht. Ihr Alter ist paläontologisch als silurisch festgestellt worden. Diese Schichten werden häufig, besonders in Borkou, von gelben oder braunen Sandsteinen überlagert, die

durch Limonit zementiert sind. Es ist fraglich, ob diese einfach durch Imprägnation mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ der darunterliegenden Sandsteine entstanden sind, oder ob es sich durch Limonit verkittete, klotzig abgelagerte Sande handelt, die durch Verwitterung der alten Sandsteine entstanden sind. Die diese Sandsteine teilweise überlagernden Dünenande enthalten reichlich kugel- oder birnförmige eisenhaltige Konkretionen. Bei Agoucy und Yarda werden die Dünenande durchragt von lateritischen BB. von Limonitkonkretionen und kompakten Psilomelanen, welche sich gangartig in die darunterliegenden Sandsteine fortsetzen. — Bei Oued Miski finden sich schiefer- oder gneisartige Gesteine. Es handelt sich um Mylonite, entstanden aus eruptiven Gesteinen, Quarzdiorit u. Granit mit Epidot. — Der Arbeit ist eine Karte der behandelten Gebiete beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1169 bis 1174. 16/6. 1919.)

BISTER.

R. Ambrohn, *Der Zusammenhang der Wünschelrutewirkung und geologischen Besonderheiten des Untergrundes*. Nach neueren Unterss. dürfte der uralten Anwendung der Wünschelrute zum Aufsuchen von Bodenschätzen verschiedener Art eine wirkliche physiologische Beeinflussung des menschlichen Nervensystems über gewissen Punkten der Erdoberfläche zugrunde liegen. Vf. bespricht die verschiedenen Möglichkeiten, wie eine solche Beeinflussung zustande kommen kann, und wie man die mit der Wünschelrute nachweisbaren Verschiedenheiten in dem Verhalten der Erdoberfläche auf objektivem, physikalischem Wege nachprüfen könnte. An Hand von Kartenskizzen legt Vf. den Zusammenhang der Wünschelruten-Wirkungstreifen mit dem geologischen Aufbau des Untergrundes in zwei größeren Gebieten dar und zeigt, daß offenbar eine gewisse, wenn auch wohl nicht unmittelbare Verb. zwischen dem Ansprechen der Wünschelrute und dem Überschreiten von geologischen Störungen durch ihren Träger besteht. Zum Schluß weist Vf. auf die praktische Bedeutung eines solchen Zusammenhangs für den Geologen wie für den Bergmann hin. (Glückauf 55. 893—97. 15/11. 913—17. 22/11. 1919. Göttingen.)

ROSENTHAL.

J. S. Diller, *Neuere Studien über amerikanische Chromitlager*. Nach einer Zusammenstellung der chromhaltigen Mineralien und Angaben über das V. von Chromit im Peridotit und Serpentin der Klamath Mountains werden die Eigenschaften des Chromits, die Form, Ausdehnung, Struktur des vorkommenden Erzes, die Assoziation desselben mit Magnesit u. die Entstehung des Chromits ausführlich besprochen. Anschließend daran werden eine übersichtliche Darst. der Verteilung des Chromits in den Vereinigten Staaten gegeben und die Produktionsverhältnisse in den einzelnen Distrikten im Jahre 1918 mitgeteilt. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 1995—2040. Sept. 1919.)

DITZ.

H. Quiring, *Über das Mangan-Eisenerzvorkommen von Macskamező (Masca) in Siebenbürgen*. Der während des Krieges wieder aufgenommene Abbau des Manganeisenerzlagere von Macskamező, das von KOSSMAT u. v. JOHN (Ztschr. f. prakt. Geologie 1905. 305; C. 1905. II. 1826) eingehend beschrieben wurde, hat neue Aufschlüsse und Erfahrungen ergeben, die Ergänzungen zu den früheren Angaben notwendig machen. Hinsichtlich der geschichtlichen, geologischen u. lagerstättenkundlichen Verhältnisse sei auf das Original verwiesen. — Die primären Erze sind ein Gemenge sehr verschiedener Mineralien. Der Gehalt an Mn, Fe, SiO_2 u. P wechselt erheblich; er ist abhängig von der Teilnahme von Manganspat, Kiesel-manganerzen, Magnetit und Apatit an der Zus. der Lagermasse. Die Entstehung der Lagerstätte im Rahmen der Entw. des Prelukagebirges wird, kurz zusammengefaßt, durch folgende Vorgänge wiedergegeben: 1. Ablagerung Mn- u. Fe-haltiger Sedimente zugleich mit wahrscheinlich paläozoischen Gesteinen. 2. Faltung, verbunden mit regionalmetamorpher Umwandlung des Nebengesteins zu Glimmerschiefer und Hornblende, des Erzsediments zum krystallinen Erzlager: Entstehung

der Kieselmanganerze, des Manganspats u. Magnetits. 3. Ablagerung bald wieder — nach Hebung des Gebirges über den Meeresspiegel — abgetragener mesozoischer Schichten, dadurch Entstehung der Rumpfoberfläche. 4. Hydrometamorphe Umwandlung des zutage ausgehenden Teiles des Erzlagers infolge subaerischer hydrolytischer Verwitterung: Entstehung der hydratischen und oxydischen Erze des „Eisernen Hutes“. 5. Überlagerung der Schichtköpfe des Glimmerschiefers und des Ausgehenden des Erzlagers durch eocäne, oligocäne, neogene Sedimente, während vorübergehender Senkung unter den Meeresspiegel. 6. Wiederhebung, Schollenbildung und -verschiebung, wobei der Kern des Prelukagebirges relativ am höchsten gehoben wurde. 7. Abtragung der tertiären Decke. Langsame Weiteroxydation des Erzlagers. Einschneiden der jungen Täler in die primäre Zone, rascher voranschreitend, als der Oxydationsvorgang. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 133—40. Sept. 1919. Berlin.) BISTER.

Sorg, *Beitrag zur Kenntnis des Nickel-Magnetkiesvorkommens Ruda bei Vingaker (Oestergötland) in Schweden.* Angaben über die stratigraphischen u. petrographischen Verhältnisse der genannten Erze der Haggrube und der Storggrube, ihre Zus. und Bauwürdigkeit. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 153—57. Okt. 1919. Berlin.) BISTER.

E. G. Bryant, *Ein neues Vorkommen für Kalium.* In den verschiedenen Teilen Südafrikas kommt *Salpeter* vor; das größte und bestbekannte V. ist das bei Prieska am Oranjesse. Andere Funde kommen im Transvaal vor; es sind die sog. Griquatownvorkommen, die sich vom Oranjesse nördlich nach der Kalahariwüste u. von da östlich nach Transvaal von Zeerust nach Pietersburg, erstrecken. Die Griquatownlager enthalten 3—10% l. Stoffe, die hauptsächlich aus KNO_3 neben Ca- u. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bestehen. Die Zus. war bei 5 Proben (%):

KNO_3	24,3	14,67	5,95	1,2	25,88
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,30	—	—	—	—
K_2SO_4	—	10,77	—	—	—
NaNO_3	—	22,47	—	1,4	1,10
NaCl	—	0,90	1,10	—	0,20
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	—	—	2,34	—	—

Die Ausbeutung dieser Vorkommen wird kurz berührt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 360—62. 15/10. 1919.) RÜHLE.

Otto Pauls, *Über ungarische Bauxite.* Die Vorratsmenge der ungarischen Bauxite wird auf 20 Mill. Tonnen berechnet. Sie treten überall da auf, wo hellgrauer Titankalk in größeren Massen zu finden ist. Bei allen regelmäßig gebildeten Vorkommen überwiegen die rotbraunen Varietäten. Die Zus. ist sehr schwankend. Man unterscheidet zwei scharf getrennte Gruppen: 1. Die primären Erze, die dann und wann noch deutlich die Struktur des eruptiven Muttergesteins wiedergeben, 2. die sekundären, oolithisch konkretionär ausgebildeten, die meist in Kalken auftreten. Die Wirtschaftlichkeit der Bauxite ist von der chemischen Zus., und zwar speziell von SiO_2 -Gehalt abhängig. Zu hoher Kieselsäuregehalt ist schädlich. Da SiO_2 zum größten Teil als Quarz vorhanden ist, kann es größtenteils durch Auswaschen entfernt werden. Für die Herst. von feuerfesten Materialien sind Erze mit möglichst geringem Titangehalt auszuwählen. (Dissertation 1913. Berlin. Techn. Hochsch.; Sprechsaal 52. 487—88. 11/12. 1919.) WECKE.

Herbert Simons, *Zur Kenntnis der oberhessischen Basalteisensteine,* Über die B. der im Vogelsgebirge auftretenden Brauneisenerze Oberhessens waren bisher hauptsächlich zwei Theorien aufgestellt worden. Die erste erklärt sie durch n. atmosphärische Verwitterung der Basalte, die auf vorhandenen Zerklüftungszonen tiefer in die Erde eindrang. Das in dem verwitterten Gestein in Lsg. gegangene Fe soll infolge chemischer und physikalischer Bedingungen als Hydroxyd wieder abgesetzt worden sein. Nach der anderen Annahme ist die Zers. der Basalte unter

der Einw. von Fumarolen vorgegangen; die Erzkonz. wären dadurch entstanden, daß Fe-reiche Quellen auf allen Hohlräumen, über jedem Fremdkörper usw. Schalen, Schichten und Bänke von Brauneisenstein absetzten. Dagegen wird festgestellt, daß nirgends Anhaltspunkte dafür gefunden worden sind, daß die Erzbildung von Klüften und Spalten ausgegangen sei. Im Gegenteil sind alle vom Vf. beobachteten Verwerfungen zweifellos jünger als die Eisensteinbildungen. Auch mit thermalen vulkanischen Einflüssen stehen die Erze in keinem genetischen Zusammenhang. Es handelt sich bei der Zers. der Basalteisensteine um eine Verwitterung durch atmosphärische Agenzien, ähnlich der B. tropischer Laterite. Die Erzkonz. treten nur in bereits weitgehend zersetzten Basalten auf, deren Struktur dabei völlig erhalten bleibt. Die Veränderung des frischen Basalts besteht in einer starken Hydratisierung, wobei ein graues, gelbes oder rötliches, bei fortschreitender Zers. immer farbloseres, toniges, fettiges, lehmiges Verwitterungsprod. auftritt; die Alkalien und Erdalkalien werden fast vollständig, SiO_2 nur wenig fortgeführt, TiO_2 und Al_2O_3 werden stark angereichert, P_2O_5 u. der Fe-Gehalt bleiben fast konstant, jedoch wird FeO zum größten Teil zu Fe_2O_3 oxydiert. Der Vorgang ähnelt sehr der Kaolinisierung. Die Erzkonz. erklärt Vf. durch Diffusionsvorgänge in diesem Material. Sowohl die noch unbauwürdigen, von den einheimischen Bergleuten fälschlich als „Tuff“ und „Bomben“ bezeichneten Vorkommen, wie die sog. Wascherze verschiedenster Struktur (basaltische, Breccien-, Tuffstruktur) erinnern bis auf den hier erheblich größeren Maßstab, lebhaft an die Bänderung der Achate und dürften nach LIESEGANG als rhythmische Fällungen zu erklären sein. Ebenso sind die ca. 50% Fe haltenden sog. Stückerze durch die Diffusionstheorie zu erklären. Sie können als konkretionäre Bildungen aufgefaßt werden, besitzen die diesen eigentümliche äußere Begrenzung und lassen ihre „Gelerz“-Natur vorzüglich erkennen. Es ist anzunehmen, daß sich bei der Zers. des Basalts zunächst stets Gelerze bilden, die allmählich in krypto-, dann in phanokrystallines Erz übergehen. — Ferner werden behandelt: Auftreten und Form der primären Lager, die Zerstörung der primären Erze und B. sekundärer, schließlich die petrographischen Verhältnisse der Erzlager in ihrer Bedeutung für die Aufbereitung. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 140—47. Sept. 1919. Düsseldorf.)

BISTER.

Faucon u. Animat, *Über die bathonischen Dolomite von Mourèze (Hérault)*. Beschreibung und Analysen der genannten Gesteine von zuckerartigem, sehr ausgezacktem Äußern, deren durchschnittliche Zus. dem theoretischen Calcium-Magnesium-doppelcarbonat sehr nahe kommt. Sie enthalten nur geringe Beimengungen von anderen Elementen und bilden eine unregelmäßige Verfilzung von Calcit- und Dolomitkrystallen mit drusenartigen, schnurförmig aneinander gereihten Hohlräumen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 26. 507—9. Sept. [3/6.] 1919.)

BISTER.

Faucon u. Animat, *Über die dichten Dolomite von Saint-Barthélémy (Hérault)*. Das Gestein gehört, wie das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene, der bathonischen Stufe an. Es ist dicht, widerstandsfähig, aschgrau mit mattem Bruch. Die Analysen ergeben eine Zus., die ebenfalls der des Mg Ca-Doppelcarbonats sehr nahe kommt. Die Beimengung von SiO_2 und in einzelnen Proben besonders von Fe_2O_3 ist etwas höher. U. Mk. sind neben zahlreichen Dolomitkrystallen ziemlich selten Calcitrhoeder zu erkennen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 26. 509 bis 511. Sept. [3/6.] 1919.)

BISTER.

Faucon u. Animat, *Über die devonischen Dolomite von Villeneuve (Hérault)*. Das Gestein ist, wie die vorher beschriebenen, fossilfrei. Es ist dicht, gelblichgrau, besteht aus etwas größeren Dolomit- und Calcitkrystallen mit etwas reicherer Beimischung von SiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 und enthält Calcitdrusen und schwärzliche Limonitkügelchen. Der Gehalt an Mg ist geringer, aber immer noch über 18%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 26. 511—12. Sept. [3/6.] 1919.)

BISTER.

Äxel Schmidt, *Goldhaltiges Grünbleierz von Neu-Bulach im Schwarzwald.* (Vorläufige Mitteilung.) Der seit 1823 völlig ruhende Kupferbergbau bei Neu-Bulach (unweit Calw im württembergischen Schwarzwald), ist während des Krieges wieder aufgenommen worden. Bei der Unters. des wegen des früheren unvollkommenen Schmelzverf. auf ausgedehnten Halden zusammengetragenen, ehemals nicht lohnenden Haufwerkes wurde neben Cu und Ag ein bisher völlig unerkannt gebliebener Goldgehalt gefunden. Die daraufhin von MOSER ausgeführte chemische Analyse des noch anstehenden Erzes ergab einen Gehalt von ca. 0,002% Au, 0,02% Ag und 1,6% Cu. Außerdem enthält es beachtenswerte Mengen von Bi. Nach vorläufiger Mitteilung der Gesellschaft, welche das Bergwerkeigentum erworben hat, ist Grünbleierz Träger des Au-Gehaltes. (Ztschr. f. prakt. Geologie 27. 157—59. Okt. 1919. Stuttgart.) BISTER.

Willard R. Jillson, *Kohlen mit niedrigem Schwefelgehalt in Kentucky.* Die bituminösen Kohlen mit niedrigem Schwefelgehalt in Kentucky sind besonders in den letzten Jahren von Bedeutung geworden. Nach dem Schwefelgehalt kann man die dortigen Kohlenfelder in drei Gruppen einteilen. Im südwestlichen Teile des Staates beträgt der Schwefelgehalt 0,68—1,04% (durchschnittlich 0,82%), im Osten 1,05—2,91% (durchschnittlich 1,65%) und im westlichen Kohlenfeld 2,87 bis 3,78% (im Durchschnitt 3,41%). Über die Lage der Kohlenfelder in den einzelnen Distrikten, die Art der geförderten Kohlen und deren Schwefelgehalt werden nähere Angaben gemacht. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 1675—70. Sept. 1919.) DITZ.

I. C. White, *Die geographische Verteilung des Schwefels im westvirginischen Kohlenbecken.* Es scheint eine fortschreitende Erhöhung des Schwefelgehaltes der westvirginischen Kohlen von den ältesten pennsylvanischen Lagern bis zu den Dunkardserien der Artinsk- oder Permokohlen zu bestehen. In diesen neuesten Kohlen wurden bis 8,8, bzw. 9,9% S gefunden. R. C. TUCKER vom West Virginia Geological Survey hat die Analysen der westvirginischen Kohlen in einer Karte zusammengestellt und so eine Übersicht über die geographische Verteilung hinsichtlich des Schwefelgehaltes der Kohlen gegeben, die an Hand von Karten diskutiert wird. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2197—2206. Sept. 1919.) DITZ.

Charles F. Mabery, *Die Entstehung des Petroleums. Folgerungen aus den Stickstoffbestandteilen.* Unterss. ergaben, daß alle Petroleumsorten der Hauptfelder Stickstoff enthalten. Der N kommt in einer Form vor, die darauf schließen läßt, daß derselbe seine Entstehung Pflanzen oder Tieren verdankt. Der Gehalt an N ist ein außerordentlich niedriger und schwankt bei 20 untersuchten amerikanischen Erdölen von 0,01—0,07%. Ein Erdöl aus Baku ergab einen N-Gehalt von 0,071%. Die Entstehung der KW-stoffe geht wahrscheinlich ebenfalls auf pflanzlichen oder tierischen Ursprung zurück. Zur Best. der kleinen Mengen N ist eine Kombination der DUMASSchen N-Verbrennung u. der Sauerstoffverbrennung der Kohle gewählt. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1690—97. Okt. [26/7.] 1919. Cleveland [Ohio]. Case School of Applied Science, Chem. Lab.) STEINHORST.

Anton Pois, *Das Erdgas und seine Erschließung und wirtschaftliche Bedeutung.* (Unter besonderer Berücksichtigung des ungarischen Erdgasvorkommens.) Auszugsweise Wiedergabe der Ergebnisse der Erdgasforschung. (Petroleum 11. 1045—53. 19/6. 1101—8. 2/8. 1165—74. 16/8. 1232—37. 6/9.; 12. 9—20. 4/10. 71—77. 18/10. 128—33. 1/11. 178—85. 15/11. 229—40. 6/12. 299—313. 20/12. 1916.) SCHÖNFELD.

E.-C. Pailler, *Die Unterscheidung der natürlichen Asphalte von denen aus Ölen.* Die Identifizierung der verschiedenen natürlichen und künstlichen Asphaltarten ist, besonders wenn Gemische vorliegen, außerordentlich schwierig. Wichtig ist

dazu zunächst die Best. des freien Kohlenstoffs und der Mineralbestandteile, deren Gehalt bei den verschiedenen Asphaltarten erheblich schwankt. So wurden im Mittel von beiden Konstanten gefunden in Trinidad- 10,60 u. 38,00%, in Bermudez- 13,50 und 5,00%, in California- 16,00 und 0,20% und in Mexikoasphalt 18,00 und 0,30%. Auf Grund dieser Zahlen kann man auch die ungefähre Zus. von Gemischen berechnen, vorausgesetzt, daß nicht noch andere Beimengungen gemacht wurden. Wesentlich ist ferner der Gehalt an Schwefel, der in Bermudez- zu 4,55% in Trinidad- zu 5—6%, in California- zu weniger als 2% und in Mexikoasphalt zu 4% gefunden wurde. Besonders ausgearbeitet wurde schließlich vom Vf. die Beobachtung von MARCUSSON, daß bei der Dest. der Naturasphalte in den ersten Teilen des Destillates organische Säuren u. verseifbare Bestandteile enthalten sind.

Zur Best. destilliert man aus einer Retorte 30 g des Bitumens so, daß ein Tropfen in 2 Sekunden übergeht. Man sammelt das Destillat in Mengen von je 5 ccm, die man nach dem Wägen getrennt in je 10 ccm Ä. löst. Diese Lsgg. werden mit Wasser gewaschen, um Mineralsäuren, die etwa vorhanden sind, zu entfernen, dann in einem Erlenmeyer mit 75 ccm A. versetzt und mit Lackmus als Indicator titriert. Zur Best. der VZ. werden 5 g aschenfreier Asphalt in 30 ccm Bzn. gelöst und am Rückfluß mit 50 ccm alkoh. Kalilauge gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit A. verdünnt und titriert. Der Umschlag läßt sich trotz der dunklen Farbe mit Lackmus gut erkennen. Nebenher macht man einen blinden Versuch. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer Anzahl der Bestst. angegeben:

Asphaltsorte	SZ. der 1. Portion	SZ. der 2. Portion	VZ.
Trinidad	16,20 u. 15,70	8,40 u. 7,90	40,0
Bermudez	9,80 u. 9,60	3,20 u. 3,60	28,0
California	0,11 u. 0,19	0,07 u. 0,04	12,0
Teerpech	0,12 u. 0,16	0,25 u. 0,19	8,0
Bermudez + Teerpech	9,80	2,30	—
Mexiko	0,24 u. 0,22	0,05 u. 0,09	10,5
Bermudez + California	4,90	1,20	20,5
Bermudez + Mexiko	5,40	2,00	19,7
Bermudez + California + Teerpech	5,15	1,22	—
Bermudez + Mexiko + Teerpech	5,15	1,22	—
Trinidad + California	—	—	26,0
Trinidad + Mexiko	—	—	24,9

Aus den Bestst. gehen mit Deutlichkeit die verschiedenen Unterschiede hervor. Wenn z. B. die SZ. unter 1 sinkt, ist mit Sicherheit die Ggw. eines künstlichen Asphaltes oder eines Gemisches damit anzunehmen. Wenn man nebenbei noch Geruch usw. berücksichtigt, lassen sich weitgehende Rückschlüsse ziehen. Vf. zeigt das an einer Reihe von Analysen, die in einer Tabelle zusammengefaßt sind. (Caoutchouc et Guttapercha 16. 10063—66. 15/11. 1919.) FONROBERT.

D. Organische Chemie.

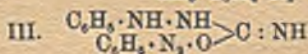
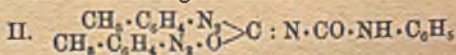
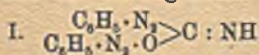
Herbert C. Hamilton, Chloreton: Trichlortertiärbutylalkohol. Eine Beschreibung einiger seiner Eigenschaften. Das durch Dest. mit Wasserdampf oder durch Umkristallisieren aus W. gereinigte Chloreton (Trichlortertiärbutylalkohol) schmilzt bei 80—81°, ist in W. zu 0,8%, ferner in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Fetten l. und wird als Anaestheticum wegen der langen Dauer seiner Wirksamkeit und als Antisepticum in den Fällen mit Vorteil angewandt, wo A. oder eine Sterilisierung in der Wärme nicht möglich ist. Literaturzusammenstellung. (Amer. Journ. Pharm. 91. 643—48. Okt. 1919. Research Laboratory Parke Davis Co. Detroit Mich.) MANZ.

Arno Müller, *Über die Einwirkung von Selenylchlorid auf ungesättigte Verbindungen.* (Vorläufige Mitteilung). Es lassen sich gut charakterisierte Verb. durch geeignete Reaktionswrgg. bei Einw. von *Selenylchlorid* auf ungesättigte Verb. (Olefine) erhalten, die typische Additionsverb. sind. Vf. nimmt an, daß diese Rkk. bei olefinischer Bindung ganz allgemein eintreten. Die neuen Körper sind feste, körnige, kristallisierbare Stoffe, die sich bei Einw. von Licht u. Luft u. beim Kochen mit W. zersetzen. Bei Einw. von *Thionylchlorid* auf Körper mit olefinischer Bindung entstehen nur wenig Additionsverb., da die Rk. zu heftig ist. (Chem.-Ztg. 43. 843. 2/12. 1919. Leipzig, Univ.-Lab.) RÜHLE.

D. C. Jones, *Bemerkung über die Dehydrirung von Ameisensäurelösungen.* Praktisch anhydriose *Ameisensäure* kann leicht und in guter Ausbeute erhalten werden aus wss. Lsg. 1. mittels P_2O_5 -Anhydrid u. 2. durch fraktionierte Dest. bei verschiedenem Drucke. Für Lsgg. mit Konz. über 77% führt P_2O_5 unmittelbar zum Ziele, für schwächere Lsgg. empfiehlt sich zunächst Anreicherung durch Dest. unter gewöhnlichem Drucke. Man gibt zu der konz. wss. Lsg. so viel P_2O_5 zu, als zur B. von H_3PO_4 mit dem in der Lsg. vorhandenen W. nötig ist; das Gemisch muß dabei beständig geschüttelt u. mit Eiswasser gekühlt werden. Die *Ameisensäure* wird dann unter einem Drucke von 15—18,4 mm Hg abdestilliert, wobei wegen des bei diesem Drucke sehr geringen Kp. der Säure gut gekühlt werden muß. Bei Verwendung von mehr als der angegebenen Menge P_2O_5 tritt Zers. ein. Die Konzentrierung verd. wss. Lsgg. der Säure bei gewöhnlichem Drucke ist begrenzt durch die B. eines Gemisches mit konstantem Kp. (107,1°), das 77 Gewichts-% Säure enthält. Dieser Kp. ist von dem der reinen Säure (100,4° bei 760 mm so wenig verschieden, daß eine weitere Konzentrierung durch Dest. sehr zeitraubend wäre; die Hygroskopizität der *Ameisensäure* vermehrt diese Schwierigkeit noch. Während der Unterschied der Kpp. zwischen W. u. reiner *Ameisensäure* bei 760 mm nur sehr gering ist, nimmt er mit abnehmendem Drucke zu, da der Kp. des W. schneller fällt als der der Säure; der Unterschied ist bei 30 mm Druck 11°. Es muß sonach fraktionierte Dest. unter vermindertem Drucke bessere Ergebnisse liefern als bei gewöhnlichem Drucke. Die Ergebnisse der angestellten Vers., die nicht Anspruch auf große Genauigkeit erheben, sind in einigen Tabellen u. Schaulinien zusammengefaßt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 362—63. 15/10. 1919. N. Wales, Bangor. University College.) RÜHLE.

Hermann Kunz-Krause, *Über das Verhalten von Harnstoff zu Wasserstoff-superoxyd und ein einfaches Verfahren zu seiner Reinigung und Entfärbung.* Die dem synthetisch gewonnenen Harnstoff hartnäckig anhaftenden geringen Spuren kolloider Ferro-Ferricyanverbb. lassen sich durch längeres Erwärmen mit H_2O_2 durch oxydative Ausflockung restlos daraus entfernen. (Kolloid-Ztschr. 25. 240—41. Dez. [17/6.] 1919. Dresden, Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) LIESEGANG.

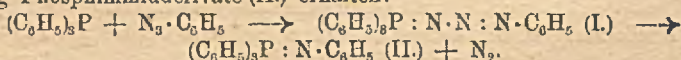
Gustav Heller und **Marie Meyer**, *Neue Körperklasse aus Diazoverbindungen und Cyanalkalien.* Läßt man wss. Benzoldiazoniumlsg. auf Cyankalium bei Ggw. von überschüssigem Alkali einwirken, so erhält man ein wl., unbeständiges rotes Salz. Die zugrundeliegende freie Verb. $C_{13}H_{11}ON_5$ ist beständiger und hat nach ihrem Verhalten die Konstitution I. Die Verb. entsteht nur aus syn-Diazobenzolhydrat und Alkalicyanid, nicht aber aus anti-Diazotat oder Verb., welche die Cyangruppe am Kohlenstoff oder Stickstoff enthalten. Ihre Entstehung ist also auf die Dissoziation des Diazoniumcyanids zurückzuführen, welches sich mit syn-Cyanid im Gleichgewicht befindet. Die sauren Eigenschaften beruhen auf der



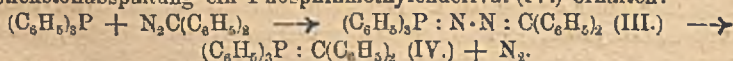
—NH-Gruppe, die Farbe auf dem Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C$. Das farblose Reduktionsprodukt muß also die Formel III. besitzen. Die Salze zerfallen in wss. Lsg. schon bei niedriger Temp. unter Stickstoffentw. und Isonitrilgeruch. Als Zerfallsprodd. entstehen Azobenzol, Benzonitril, NH_3 und Nitrit, vorwiegend aber Anilin, dagegen kein Phenol.

Versuche. *Benzoldiazoxidiazobenzolcarbid*, $C_{13}H_{11}ON_5$ (I). Das Kaliumsalz entsteht aus Benzoldiazoniumchloridlg., Cyankalium und Kalilauge unter 0° . Die freie Verb. bildet rote Nadeln aus A., F. 92° unter heftiger Gasentw., ll. in den meisten Lösungsmitteln, Ammoniak und Sodalösung wl. in konz. Salzsäure. — $KC_{10}H_{10}ON_5$. Dunkelrote Blättchen aus Aceton, F. 239° unter Gasentw. Leicht zersetzlich, l. in A. und Bzl. — $NaC_{10}H_{10}ON_5$. Orangeglänzende, in der Durchsicht gelbe Blättchen aus Aceton, F. 209° unter Aufblähen, ll. in A. — *p-Tolyldiazoxidiazop-tolylcarbid*, $C_{15}H_{15}ON_5$. Analog der Benzolverb. Rote Krystalle aus A. + W., F. 111° unter heftiger Gasentw. — *p-Tolyldiazoxidiazop-tolylcarbidophenylharnstoff* (II). Aus vorstehender Verb. und Phenylisocyanat in Ä. Schwachorangefelbe Krystalle aus Bzl., F. 148° unter Zers., ll. in Chlf., Eg. und Natron, zwl. in A., l. in w. Natronlauge. Die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird mit W. dunkelrot. — *o-Tolyldiazoxidiazop-tolylcarbid*, $C_{15}H_{15}ON_5$. Analog der Benzolverb. Blaustichigrote Säulen aus A., F. 100° unter lebhafter Zers. — *Benzoldiazoxphenylhydrazinocarbid*, $C_{14}H_{12}ON_5$ (III). Aus Benzoldiazoxidiazobenzolcarbidnatrium mit Natriumhydrosulfit in eiskalter, alkal. Lsg. oder mit anderen Reduktionsmitteln. Farblose Nadeln oder Krystallkörner aus A. oder Bzl., F. gegen 154° unter Braunfärbung u. starker Gasentw., ll. in den meisten Lösungsmitteln, gelb l. in Lauge u. Ammoniak. Die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft rot. FEHLINGSche Lösung gibt schwarzbraunen Nd., beim Erhitzen Kupferoxydul. — Verb. $C_{14}H_{15}ON_5$ (*Methylbenzoldiazoxphenylhydrazinocarbid*?). Aus vorstehender Verb. und Dimethylsulfat. Krystalle aus A., F. 137 — 138° unter Zers. — *o-Tolyldiazox-o-tolylhydrazinocarbid*, $C_{15}H_{17}ON_5$. Aus o-Tolyldiazoxidiazop-tolylcarbid mit Phenylhydrazin in k. A. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 150° unter Braunfärbung und heftiger Gasentw., ll. in Aceton, zwl. in Ä. und Bzl. Schwer mit gelber Farbe in Natronlauge l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2287—94. 13/12. [7/11.] 1919. Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharmazie.) POSNER.

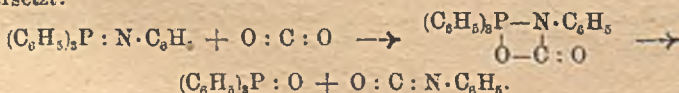
H. Staudinger und Jules Meyer, *Ketene*. XXX. Darstellung eines Keteneimidderivate aus dem Diphenylketen. (29. Mitteilung s. STAUDINGER, ENDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1042; C. 1917. II. 298.) Bei der Einw. von Phenylazid auf tertiäre Phosphine (Triphenylphosphin) werden entsprechend der folgenden Gleichung Phosphinimidderivate (II) erhalten:



Die primären Additionsprodd., die Phosphazide (I) ließen sich bisher nicht isolieren. Analog setzten sich die aliphatischen Diazoverbb. mit tertiären Phosphinen um. Hier sind die Phosphazine leicht zu gewinnen; in einem Falle wurde aus einem Phosphazin, nämlich aus dem Triphenylphosphinbenzophenonazin (III), unter Stickstoffabspaltung ein Phosphinmethylenderivat (IV) erhalten:



Diese Phosphinimid- und Phosphinmethylenderivate sind sehr reaktionsfähig; das Phosphinimidderivat (II) wird z. B. durch Kohlensäure nach folgender Gleichung zersetzt:



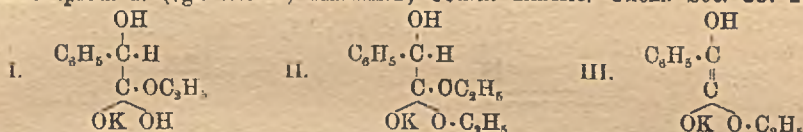
drei isomere Monobromderivate und ein Dibromid isoliert. Das erhaltene Bromierungsprod. wird im Vakuum eingeeengt u. das gelbe Öl in der Kälte durch Zusatz von k. Methylalkohol zum Erstarren gebracht. Man wäscht mit k. Methylalkohol und kristallisiert aus A. um. Das Hauptprod. stellt ein *Monobromderivat* vom F. 114,5—115,5° dar. Aus A. und wenig Bzl. umkristallisierbar in Form kleiner Nadeln. Wl. in A., ll. in Bzl., Aceton und Chlf. — Aus den Mutterlaugen scheiden sich beim Stehen klare, rhombische Tafeln und geringe Mengen dicker Nadeln aus. Die beiden Prodd. werden mechanisch getrennt und aus A. umkristallisiert. Die rhombischen Tafeln schm. bei 105—106°, die Nadeln bei 91°. Letztere sind ll. in Methylalkohol und A., wl. in Lg. Aus den Filtraten resultiert eine kleine Menge eines *Dibromids* $C_{16}H_{11}O_2NBr_2$ beim Verdunsten in der Kälte. Aus A. dünne Flocken vom F. 138—139°. Die beiden Monobromderivate, die bei 115, bzw. 106° schm., stellen Stereoisomere dar, da dieselben mit KJ das gleiche Monojodderivat geben. — γ -Nitro- γ -brom- β -phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton, $C_{16}H_{13}NO_3Br$, = $CH(NO_2)BrCH(C_6H_4)CH_2COC_6H_4Br$. Die Bromierung in der α -Stellung zur (NO_2) -Gruppe wird über das Na-Derivat erreicht. Man gibt feingepulvertes Nitroketon zu einer konz. Lsg. von $NaOCH_3$ in Methylalkohol und engt das klare Filtrat über H_2SO_4 im Exsiccator ein. Die pulverisierte M. wird zur Entfernung von Nitroketon mit trockenem Ä. extrahiert. Das trockene Pulver gibt man langsam zu einer gut gekühlten Lsg. von überschüssigem Br in CCl_4 . Man verdunstet an der Luft, wäscht mit W. u. kristallisiert aus A., welcher sehr wenig Bzl. enthält, um. Nadeln vom F. 127°. Geringe Mengen eines Nebenprod. vom F. 99 bis 102° sind aus den Filtraten erhalten. — γ,γ -Dibrom- γ -nitro- β -phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton, $C_{16}H_{11}O_2NBr_2$, = $CB_2(NO_2)CH(C_6H_4)CH_2COC_6H_4Br$. B. durch abwechselnde Zugabe kleiner Mengen $NaOCH_3$ u. Br zu einer abgekühlten Lsg. des Nitroketons in Methylalkohol. Br und $NaOCH_3$ müssen im Überschuß vorhanden sein. Die feste M. wird mit W. und k. A. gewaschen, dünne Platten oder Nadeln aus A. und Bzl., die unscharf bei 144—146° schm. — Die γ -Monobromverb. gibt mit KJ Reduktion zu dem Nitroketon, die γ,γ -Dibromverb. über die γ -Monobromverb. (F. 127°) ebenfalls Reduktion zu dem Nitroketon, während die α -Bromverb. die entsprechende α -Jodverb. ergibt. — γ -Nitro- β -phenyl- α -jodpropyl-(4-bromphenyl)keton, $C_{16}H_{13}O_2NBrJ$, = $CH_2(NO_2)CH(C_6H_4)CHJCOOC_6H_4Br$. Gleiche Gewichte der α -Bromverb. und KJ werden in A. 20 Min. gekocht. Die abgekühlte Lsg. wird in eine Lsg. von Natriumthiosulfat gegossen. Aus h. A. schwach gelbe, rhombische Platten vom F. 110°. — 1-Nitro-2-phenyl-3-(4-brombenzoyl)cyclopropan, $C_{16}H_{13}O_2NBr$ = I. Man gibt 12 g geschm. Kaliumacetat zu einer abgekühlten Suspension von 20 g feingepulverter α -Bromverb. in 80 ccm A. Nach 12-stdg. Stehen in der Kälte wird abfiltriert, mit A. und W. gewaschen. Kleine Nadeln. F. 131° aus A. + wenig Bzl. ll. in Aceton, CCl_4 , Bzl. u. Eg., wl. in A., unl. in PAe. Die Lsg. in Aceton reduziert $KMnO_4$ nicht. — Eine isomere Verb. $C_{16}H_{13}O_2NBr$ resultiert, wenn die γ -Bromverb. in gleicher Weise 4 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen wird. Kleine Nadeln, aus A., vom F. 115°. Die gleiche Verb. resultiert, wenn die höher schm. Isomere in A., mit Kaliumacetat erwärmt oder längere Zeit stehen bleibt. Eine dritte isomere Cyclopropanverb. $C_{16}H_{13}O_2NBr$ resultiert durch Einw. von $NaOCH_3$ in sehr verd., methylalkoh. Lsg. auf eine der beiden Isomeren. Nadeln vom F. 162 bis 163° aus h. A. — Die drei isomeren Verbb. geben bei der Reduktion mit Zinkstaub und A. γ -Nitro- β -phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton vom F. 101°. — β -Nitro- γ,γ -phenylchlorpropyl-(4-bromphenyl)keton, $C_{16}H_{11}O_2NClBr$. B. durch HCl-Addition an das bei 131° schm. Cyclopropan. Aus A. und Bzl. lange, schlanke Nadeln vom F. 133°. ll. in Chlf., Aceton und Bzl., swl. in A. und Ä., unl. in Lg. Die Verb. wandelt sich in h., alkoh. Lsg. unter Säureabspaltung leicht um. — γ,γ -Phenylchlorallyl-(4-bromphenyl)keton, $C_{16}H_{12}OClBr$, = $C_6H_5CCl=CHCH_2COC_6H_4Br$. 5 g ge-

pulvertes Chlorprod. und 5 g Kaliumacetat in 25 ccm A. läßt man 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Es resultieren zwei Verb., die wahrscheinlich geometrische Isomere darstellen. Die zuerst ausfallenden Krystalle stellen daunenartige Nadeln vom F. 179—180° dar. Swl. in A., ll. in Chlf., Aceton und Bzl. die später ausfallenden Krystalle stellen gelbe, in A. leichter l. Platten vom F. 108—109° dar. Beide Substanzen ergeben bei der Oxydation mit feuchtem Ozon p-Brombenzoesäure und Benzoylchlorid. — *1-Phenyl-5-(4-bromphenyl)furan*, $C_{16}H_{11}OBr$ = II. B. durch Kochen der Chlorverb. in alkoh. Lsg. farblose oder sehr schwach gelb gefärbte Flocken vom F. 127°. Swl. in A. und Ä., leichter l. in Aceton und Bzl. Die Lsg. in Aceton reduziert $KMnO_4$ nicht. — β -Nitro- γ -*phenylbrompropyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5CHBrCHNO_2CH_2COC_6H_4Br$. B. durch Einw. von mit HBr gesättigter Eg. auf die isomeren Cyclopropanderivate vom F. 131, bezw. 162° aus Bzl. + Lg. farblose Nadeln, vom F. (unter Zers.) 144°. Leitet man HBr bei 0° in die essigsäure Lsg. der isomeren Verb., so resultiert eine isomere Bromverb. in Form langer Nadeln vom F. 133° aus Bzl. + Lg. — γ -Phenyl- β -nitroallyl-(4-bromphenyl)keton, $C_{16}H_{13}O_2NBr = C_6H_5CH=CNO_2CH_2COC_6H_4Br$. 10 g der vorstehenden Verb. und 5 g Kaliumacetat werden in 30 ccm A. in Rk. gebracht. Aus CCl_4 + Lg. farblose Nadeln vom F. 162—163° (unter Zers.). Die Verb. ist äußerst instabil. — α - γ -Dibrom- β -phenylpropyl-(4-bromphenyl)keton, $C_{16}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5CHBrCHBrCOC_6H_4Br$. Eine gesättigte CCl_4 -Lsg., die 33 g des bei 131° schm. Nitroderivates und 17 g Brom enthält, wird im Sonnenlicht mehrere Tage gekocht, bis keine Vermehrung der festen Ausscheidung mehr eintritt. Farbloses Prod., aus CCl_4 , vom F. 162—163°. Durch Einengung der Filtrate wird eine Isomere $C_{16}H_{13}O_2NBr_2$ erhalten. Aus Bzl. rhombische Platten vom F. 137°. Die gleichen Verb. resultieren durch Addition von HBr an die Cyclopropanverb. und weitere Addition von Br an die entstandene γ -Bromverb. — *Phenyl- β -nitropropenyl-(4-bromphenyl)keton*, $C_{16}H_{13}O_2NBr = C_6H_5CH_2C(NO_2)=CHCOC_6H_4Br$. 4 g KJ gibt man zu einer Lsg. von 2 g der bei 162° schm. vorstehenden Verb. bei 0°. Man läßt 2 Tage im Eisschrank stehen und dann an der Luft verdunsten. Nach dem Waschen mit Thiosulfat aus A. und Bzl. gelbe Platten vom F. 115°. Wl. in A., ll. in Bzl., Aceton und Chlf. Die Lsg. in Aceton reduziert leicht $KMnO_4$, es werden Phenylessigsäure und p-Brombenzoesäure gebildet. — Verb. $C_{16}H_{13}Br_4O$. Das dritte bei der Einw. von Brom auf die Cyclopropanverb. erhaltene Prod. stellt ein sehr feines Krystallpulver dar vom F. 190—193°. Swl. in Bzl. und A., wahrscheinlich ein Furanderivat. — *Methoxyverb.*, $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_5CH_2C(OCH_3)=CHCOC_6H_4Br$. Eine Lsg. von 5 g Na in möglichst wenig trockenem Methylalkohol gibt man zu 60 g feingepulvertem, mit wenig Methylalkohol angefeuchtetem Cyclopropanderivat (F. 131°) bei 0°. Nach längerem Stehen bei 0° wird stark abgekühlt, mit der berechneten Menge Eg. in 300 ccm Ä. versetzt und in Eiswasser gegossen. Aus Methylalkohol dünne Nadeln vom F. 102—103°. Ll. in A. und Ä. Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton resultiert Phenylessigsäuremethylester und p-Brombenzoesäure, wodurch die angegebene Konstitution erwiesen ist. — *Phenacetyl-(4-brombenzyl)methan*, $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_5CH_2COCH_2COC_6H_4Br$. B. durch Erwärmen der Methoxyverb. mit wenigen Tropfen HCl in alkoh. Lsg. Rhombische Platten vom F. 80—81°. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg. Das gleiche Diketon resultiert durch Einw. von NaOH in alkoh. Lsg. auf die Cyclopropanderivate. Die angesäuerte Lsg. wird mit Ä. extrahiert u. das Diketon als Kupferderivat, welches in Ä. wl., dagegen in Bzl. ll. ist, ausgefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1644—55. Okt. [27/6.] 1919. Cambridge [Mass.]. HARVARD Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Alex. Mc Kenzie und Henry Wren, *Die katalytische Racemisierung des l-Mandelsäureäthylesters*. (Vgl. WREN, Journ. Chem. Soc. London 113. 210; C. 1919. I. 514.)

l-Mandelsäure wird durch wss. Alkali nur wenig racemisiert, aber auch alkoh. Alkali wirkt bei gewöhnlicher Temp. nur sehr schwach, jedoch bei großem Überschuß bei 70,5° sehr stark. Bei vollständiger Hydrolyse des *l*-Mandelsäureäthylesters erweist sich die anfallende Säure in A. als viel stärker racemisiert als in W. Verss. über unvollständige Hydrolyse ergeben, daß stets der Ester stärker racemisiert ist als die Säure, und zwar um so mehr, je höher die Temp. ist, und in A. mehr als in W.; warum verd. Alkali stärker wirkt als konz., muß noch untersucht werden. Bei der Hydrolyse mit wenig überschüssigem alkoh. Alkali sinkt die Drehung des noch unverseiften Esters schneller als die der entstehenden Säure. Wenn also die Einw. des alkoh. Alkalis von soviel stärkerer Racemisierung begleitet ist, wird man den Schluß ziehen müssen, daß es sich um zwei Rkk. mit verschiedenem Mechanismus handelt. In der wss. Hydrolyse kann zuerst das Additionsprod. I. (vgl. DERN, MERLING, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2646;

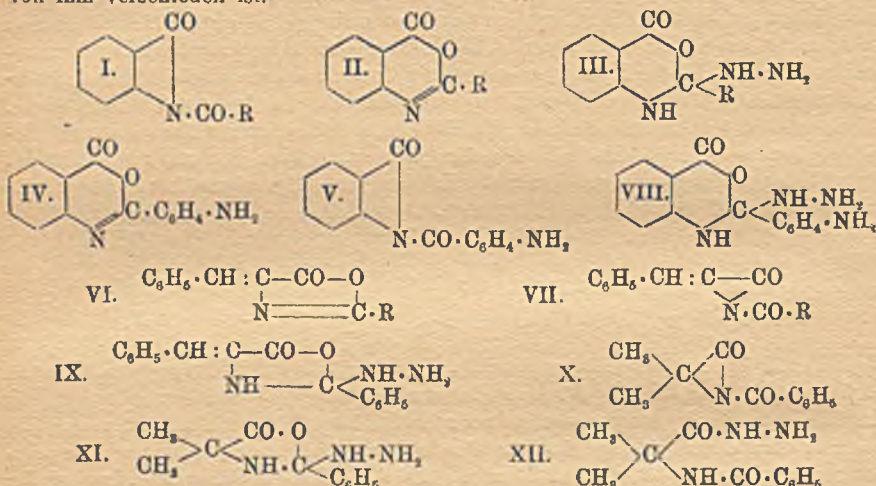


C. 1918. II. 188) entstehen, das dann A. abspaltet, ohne daß das asymm. C dabei berührt wird. Die auch in W. stets eintretende geringe Racemisierung kann durch das im Laufe der Hydrolyse wenigstens spurenweise gebildete Alkoholat verursacht werden; eine Entscheidung hierüber könnte nur getroffen werden, wenn Versuchsbedingungen hergestellt werden könnten, die die sofortige Entfernung des bei der Hydrolyse entstehenden A. ermöglichen. Bei der Hydrolyse des Esters mit alkoh. Alkali tritt eine katalytische Racemisierung des Esters durch Alkoholat ein, indem vielleicht durch Anlagerung von Alkoholat II. entsteht, das unter Austritt von A. die inaktive Verb. III. liefert, aus der durch Anlagerung von W. und Abspaltung von KOH der inaktive Ester hervorgeht. Um eine vollständige Racemisierung des Esters herbeizuführen, müßte es demnach möglich sein, jede Spur freien Alkalis auszuschließen. Jedenfalls ist schon durch WREN bewiesen worden, daß durch Zusatz von W. die Esterracemisierung erheblich vermindert wird. (Journ. Chem. Soc. London 115. 602—13. Juni. [8/5.] 1919. Univ. of St. Andrews. Univ. College, Dundee. Belfast, Municipal Techn. Inst.)

FRANZ.

Gustav Heller und Hilde Lauth, *Über die Konstitution der Acylantranile, Lactimide und Lactimone*. Wie HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1183; C. 1915. II. 400) gefunden hat, entstehen durch Anlagerung von Hydrazin an Acylantranile 3-Aryl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazone vom Typus III. Hierdurch wird für die *Acylantranile* die Formel II. ausgeschlossen, da Hydrazinaddition an eine derartige Doppelbindung ausgeschlossen ist; man muß also die Formel I. für die *Acylantranile* annehmen, wobei dann die Hydrazinanlagerung Ringöffnung und neuen Ringschluß zur Folge hat. Jetzt wird gezeigt, daß auch das *Anhydrid der Anthranoylanthranilsäure* ein analoges, mit Alkali aufspaltbares Hydrazinadditionsprod. liefert, und daß ihm demnach die Lactam- (V.) u. nicht die Lactonformel (IV.) zukommt. Man darf also wohl allgemein annehmen, daß auch kompliziertere *Acylantranile* den viergliedrigen Ring enthalten. Auch bei den *Acylderivaten* von Anhydriden anderer substituierter Aminosäuren sind mehrere Formeln diskutiert worden, so bei den *Acetyl- und Benzoylaminozimtsäureanhydriden*. Auch hier konnte durch Behandeln mit Hydrazinhydrat eine Entscheidung zwischen der Lacton- (VI.) und der Lactamformel (VII.) zugunsten letzterer getroffen werden. Danach dürften auch die übrigen von ERLÉNMEYER beschriebenen analogen Substanzen die ursprünglichen Formeln mit dreigliedrigem Ring behalten. Schließlich hat MOHR aus benzoilylierten Aminosäuren der Fetreihe Anhydride erhalten, die er

Lactimone nennt und nach dem Lactontypus II. oder VI. formuliert. Auch hier konnte der Beweis für die Lactamformel (X.) in analoger Weise erbracht werden. Aus der α -Benzoylaminoisobuttersäure konnte auch das normale Hydrazid (XII.) erhalten werden, das dem Hydrazinadditionsprod. des Anhydrids (XI.) isomer und von ihm verschieden ist.

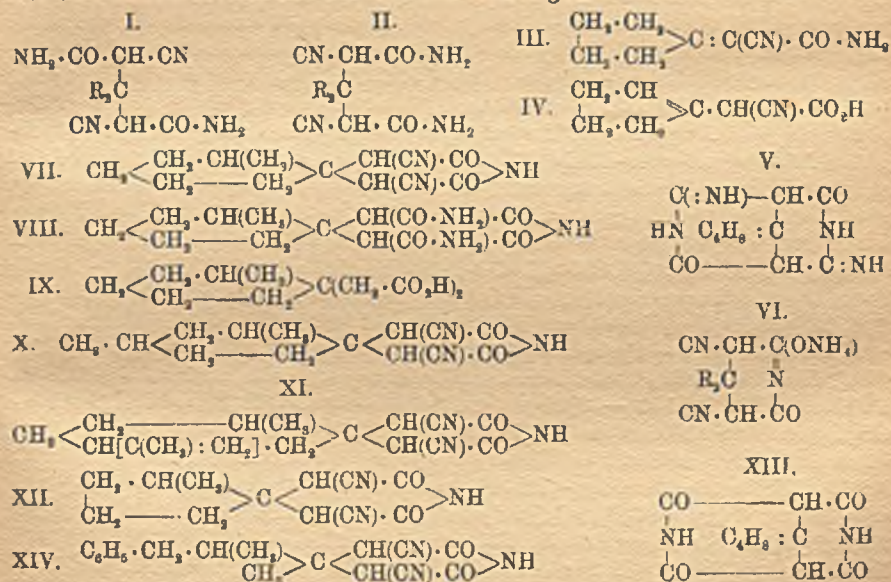


Versuche. *3-o-Aminophenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (VIII.). Aus Anthranoylanthranilsäureanhydrid beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und A. Gelbliche Nadeln aus A. F. 200° unter Gasentw. und Färbung; ll. in h. Eg. und Chlf.; zwl. in h. Bzl. und Ä. Langsam l. in k. verd. Natronlauge. — *3-o-Acetaminophenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus Acetantranoylanthranilsäureanhydrid und Hydrazinhydrat in w. A. Farblose, fadenartige Krystalle aus A. F. 216° unter Aufschäumen; ll. in h. Chlf. u. Essigester; wl. in Bzl. und Ä.; ll. in verd. Säure u. Lauge. — *2-Phenyl-2-hydrazino-4-benzal-5-ketotetrahydrooxazol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ (IX.). Aus Benzoylaminozimtsäurelactimid und Hydrazinhydrat in w. A. Farblose Nadeln aus A. F. 153–154°; ll. in Aceton, Essigester; wl. in Bzl., Ä. und W.; ll. in verd. Säure und Lauge. — Hydrochlorid. Krystalle; wl. in starker Salzsäure. F. 124–125° unter Gasentw. — *2-Phenyl-2-benzalhydrazino-4-benzal-5-ketotetrahydrooxazol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus vorstehender Verb. und Benzaldehyd in A. Farblose, keilförmige Krystalle aus A. Über 145° Gelbfärbung, F. gegen 220° unter Gasentw.; ll. in h. Essigester, Chlf. und Eg.; wl. in Bzl. und Ä. — *2-Methyl-2-hydrazino-4-benzal-5-ketotetrahydrooxazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ + H_2O . Aus Acetylaminozimtsäurelactimid und Hydrazinhydrat in w. A. Derge Krystalle oder Nadelbüschel aus A. Bei 145° Trübung, bei 160° Gelbfärbung. F. gegen 180° unter Zers.; ll. in k. Eg., h. W., Essigester und Chlf.; wl. in Bzl. und Ä.; l. in Alkali. — α -Benzoylaminoisobuttersäurenitril. Aus Aminoisobuttersäurenitril und Benzoylchlorid in Pyridin. Nadeln aus A. F. 168°; ll. in h. A., Eg., Aceton, Ä.; wl. in Bzl. — α -Benzoylaminoisobuttersäure. Aus dem Nitril durch Verseifung. Prismen. F. 199°. — α -Benzoylaminoisobuttersäurelactam (*Benzoylaminoisobuttersäureanhydrid*) (X.). Aus der Säure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Destillation im Vakuum. Liefert mit Hydrazinhydrat in w. A. *2-Phenyl-2-hydrazino-4,4-dimethyl-5-ketotetrahydrooxazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ (XI.). Nadeln aus Bzl. F. 134°; ll. in W., A., Eg., Chlf.; zwl. in Bzl. und Ä.; sl. in Natronlauge. — α -Benzoylaminoisobuttersäurehydrazid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ (XII.). Aus Benzoylaminoisobuttersäurechlorid und Hydrazinhydrat mit Ä. Nadeln aus A. F. 248°

unter Gelbfärbung; ll. in A.; zwl. in W., Bzl. und Ä.; ll. in Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2295—2303. 13/12. [7/11.] 1919. Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

POSNER.

George Armand Robert Kon und Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen der Iminverbindungen*. Teil XIX. *Die Chemie des Cyanacetamids und die Guareschikondensationen*. (Teil XVIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 1586; C. 1913. II. 1752.) Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Ketonen in Ggw. von Piperidin entstehen, wie aus dem Verhalten ihrer sofort sich bildenden Umwandlungsprod. hervorgeht, Verb. der trans-Form (I.), während die Kondensation nach GUARESCHI mit Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 im wesentlichen zur cis-Form (II.) führt. Verb. vom Typus I. oder II. konnten zwar bisher nicht isoliert werden, sondern nur ihre intramolekularen Kondensationsprod., beim Cyclopentanon gelang es aber, das einfache Kondensationsprod. III zu fassen, das mit HNO_2 zwar α -Cyan- Δ^1 -cyclopentenessigsäure (IV.) gibt, trotzdem aber die Formel III. hat, da es sich mit mehr Cyanacetamid zur Diiminverb. V. kondensiert. Wenn in allen Fällen ein entsprechendes Zwischenprod. entsteht, dann wird es verständlich, daß die Addition der zweiten Molekel Cyanacetamid hauptsächlich zur beständigeren trans-Form führt; da aber die cis-Form die Neigung hat, ein NH_4 -Salz (VI.) zu bilden, muß die in Ggw. von alkoh. NH_3 auszuführende Rk. nach GUARESCHI als eine erzwungene Rk. betrachtet werden. Hiermit steht im Zusammenhang, daß die letztere Rk. noch eintritt, wenn die rein katalytische Cyanacetamidkondensation ausbleibt, beispielsweise bei den Ketonen, die in Nachbarstellung zum CO ein tert. C haben; sind beide benachbarten C tertiär oder eines von diesen quartär, so versagen beide Kondensationsmethoden. Die in Teil XVIII. gemachten entgegengesetzten Angaben, wonach bei der Cyanacetamidkondensation α -ständige Alkyle verdrängt werden, sind irrtümlich u. finden ihre Erklärung in der Verunreinigung der verwendeten Ketone mit den niederen Homologen.



Experimentelles. 2-Methylcyclohexanon, über das Semicarbazon gereinigt, kondensiert sich nicht mit Cyanacetamid. — α, α' -Dicyan-2-methylcyclohexan-1,1-dinessigsäure- ω -imid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ (VII.), aus 2-Methylcyclohexanon und 2 Mol. Cyan-

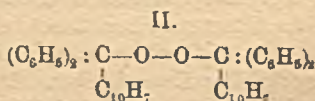
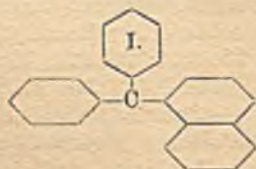
essigsäureäthylester in Ggw. von mehr als 3 Mol. NH_3 in A. bei 40° in 48 Stdn. in geringer Ausbeute, Tafeln aus 50% ig. A., F. 245° (geringe Zers.). — α, α' -Dicarbonyl-2-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (VIII.), aus α, α' -Dicyan-2-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid in 10 Tln. konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. in 24 Stdn., Tafeln aus A., F. 275° (Zersetzung). — 2-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (IX.), aus α, α' -Dicyan-2-methylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid bei der Hydrolyse mit 60% ig. H_2SO_4 , Tafeln aus verd. A. oder Nadeln aus Bzl., F. 148° ; das mit Acetylchlorid erhaltene Anhydrid kristallisiert nicht; $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, weißer Nd. — α, α' -Dicyan-2,4-dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (X.), aus 2,4-Dimethylcyclohexanon und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 , Tafeln aus A., F. 236° ; wird durch 60% ig. H_2SO_4 in 2,4-Dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Nadeln aus sehr verd. A., F. 152° , swl. in Bzl., verwandelt. — 2,4-Dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäureanhydrid, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus der Säure beim Kochen mit Acetylchlorid, Tafeln aus PAe. + Bzl., F. $68,5^\circ$, gibt mit Anilin in Bzl. das Semianilid, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$, Blättchen aus verd. A., F. 151° . — α, α' -Dicyan-2-methyl-5-isopropylidencyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ (XI.), aus Dihydrocarvon u. Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 , Nadeln aus verd. A., F. 198 bis 199° nach dem Sintern und Dunkelwerden bei 197° , wird bei der Hydrolyse weitgehend zersetzt. — α, α' -Dicyan-2-methylcyclopentan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (XII.), aus 2-Methylcyclopentanon u. Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 , Tafeln aus A., F. 237° , liefert bei der Hydrolyse mit 60% ig. H_2SO_4 2-Methylcyclopentan-1,1-diessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 112° .

α -Cyan- Δ^1 -cyclopentenessigsäureamid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (III., IV.), aus Cyclopentanon u. Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin, Nadeln aus W., F. 134° , ll. in A., gibt in konz. H_2SO_4 mit 20% ig. wss. NaNO_2 α -Cyan- Δ^1 -cyclopentenessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 130 — 131° (HARDING, HAWORTH, Journ. Chem. Soc. London 97. 486; F. 1910. I. 1714). — Wenn bei der Kondensation von Cyclopentanon mit Cyanacetamid das Cyancyclopentenuacetamid durch Zusatz von A. in Lsg. gehalten wird, entsteht Cyclopentan-1,1-dimalonsäure- ω -diiminodiimid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (V.), mikrokristallinischer Stoff mit $\frac{1}{2}$ H_2O , F. 237° (Zers.), wird sehr leicht hydrolysiert, kann aus der Lsg. in verdünnten Mineralsäuren nur durch sofortiges Ein gießen in wss. Natriumacetat fast unverändert abgeschieden werden. — Cyclopentan-1,1-dimalonsäure- ω -diimid, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (XIII.), aus dem Diiminodiimid bei kurzem Kochen mit verdünnter HCl , Tafeln aus A., zersetzt sich bei etwa 360° , wl. in organischen Flüssigkeiten, langsam in Na_2CO_3 löslich; liefert beim Kochen mit 20% ig. wss. KOH in $\frac{3}{4}$ Stdn. Cyclopentan-1,1-dimalonsäuremonoamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Krystalle aus W., F. 157° (lebhaft Zers.), das beim Kochen mit 10% ig. NaOH in Cyclopentan-1,1-dimalonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2]_2$, Tafeln aus HCl , zerfällt bei 169° in CO_2 u. Cyclopentan-1,1-diessigsäure, übergeht. — Cyclopentan-1,1-diessigsäureimid, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} < (\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 > \text{NH}$, aus Cyclopentan-1,1-dimalonsäuremonoamid beim Erhitzen oberhalb F., Tafeln aus W., F. 153° . — Cyclopentan-1,1-diessigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, aus der 1,1-Dimalonsäure bei 169° , aus Cyclopentan-1,1-dimalonsäure- ω -diiminodiimid oder - ω -diimid bei der Hydrolyse mit 60% ig. H_2SO_4 , Nadeln aus W., F. 176 — 177° , wl. in Bzl.; $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, weißer Nd. — Cyclopentan-1,1-diessigsäureanhydrid, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} < (\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 > \text{O}$, aus der Säure beim Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid, Blättchen aus PAe. + Bzl., F. 68° , gibt beim Kochen mit Anilin in Bzl. das Semianilid, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}$, Blättchen aus A., F. 118° . — α, α' -Dicyanocyclopentan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} < [\text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2]_2 > \text{NH}$, aus Cyclopentanon u. Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH_3 in 50% Ausbeute, Nadeln aus verd. A., F. 179 — 180° , gibt mit k. konz. H_2SO_4 α, α' -Dicarbonylcyclopentan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} < [\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)]_2$

>NH, Prismen aus A., wird bei 285° dunkel und verkohlt bei 310°, wird durch 60%ig. H₂SO₄ zu Cyclopentan-1,1-diessigsäure hydrolysiert, die auf diesem Wege gut dargestellt werden kann.

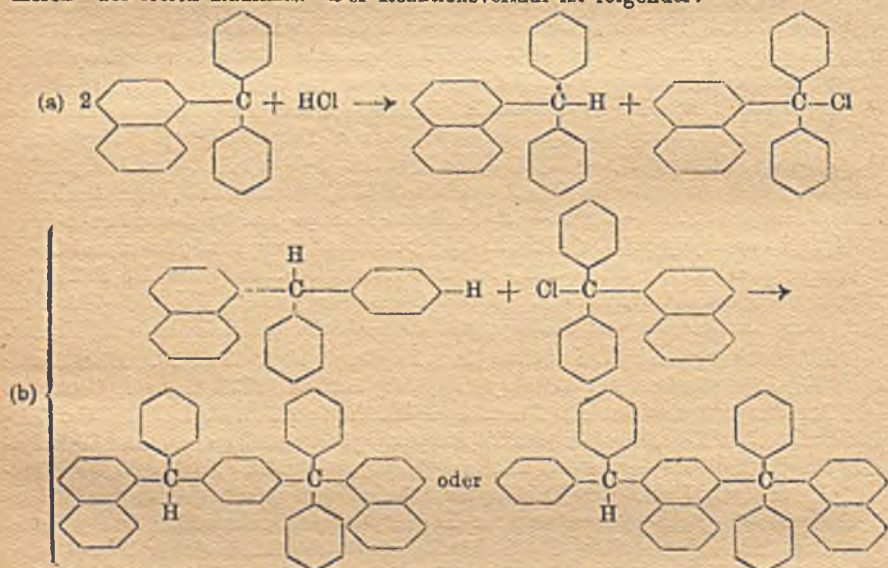
Methylisopropylketon kondensiert sich nicht mit Cyanacetamid, wohl aber mit Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH₃ zu α, α' -Dicyan- β -methyl- β -isopropylglutarsäure- ω -imid, C₁₁H₁₃O₂N₃ = [(CH₃)₂CH(CH₃)C<[CH(CN)·CO]₂>NH, Tafeln aus A., F. 233–234°, das durch 60%ig. H₂SO₄ zu β -Methyl- β -isopropylglutarsäure, C₉H₁₅O₄ = C(CH₃)₂(CH₃)₂CH₂·CO₂H₂, Tafeln aus Bzl., F. 100°, hydrolysiert wird, die durch sd. Acetylchlorid in β -Methyl- β -isopropylglutarsäureanhydrid, C₉H₁₄O₃, Tafeln aus PAe., F. 41–42°, verwandelt wird. — α, α' -Dicyan- β -methyl- β - ψ -butylglutarsäure- ω -imid, C₁₃H₁₅O₂N₃ = [CH(CH₂)(C₂H₅)₂CH₂]C<[CH(CN)·CO]₂>NH, aus Methyl- ψ -butylketon und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH₃ in sehr kleiner Ausbeute, Tafeln aus A., F. 215–216°. — α, α' -Dicyan- β -methyl- β -(α -benzyläthyl)glutarsäure- ω -imid, C₁₇H₁₇O₂N₃ (XIV.), aus Benzyläthylmethylketon und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH₃ in sehr schlechter Ausbeute, Nadeln aus verd. A., F. 223–224°. — Benzylisopropylketon, C₉H₅·CH₂·CO·CH(CH₃)₂, aus einem Gemisch von phenylessigsäurem und isobuttersäurem Ca beim Destillieren im CO₂-Strom, Kp. 238–240°; Semicarbazon, C₁₃H₁₇ON₃, Würfel aus A., F. 138°; das Keton kondensiert sich weder mit Cyanacetamid, noch mit Cyanessigester. — α, α' -Dicyan- β -benzyl- β -äthylglutarsäure- ω -imid, C₁₆H₁₆O₂N₃ = (C₇H₇)(C₂H₅)C<[CH(CN)·CO]₂>NH, aus Benzyläthylketon und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH₃ in ziemlich guter Ausbeute, Nadeln aus A., F. 214–216°. — α, α' -Dicyan- β -benzyl- β -methylglutarsäure- ω -imid, C₁₄H₁₃O₂N₃ = (C₇H₇)(CH₃)C<[CH(CN)·CO]₂>NH, aus Benzylmethylketon und Cyanessigester in Ggw. von alkoh. NH₃ in guter Ausbeute, Nadeln aus A., F. 246 bis 247°, zers. sich dicht oberhalb F. (Journ. Chem. Soc. London 115. 686–704. Juni [3/6.] 1919. South Kensington, The Imperial College of Science and Technologie.) FRANZ.

M. Gomberg und C. S. Schoepfle, Triphenylmethyl. Teil 29. *Eine Studie über die Eigenschaften des Diphenyl- α -naphthylmethyls.* (Teil 28. vgl. GOMBERG und JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1674; C. 1918. I. 271.) Um Vergleiche mit den Eigenschaften des Triphenylmethyls anzustellen, ist das Diphenyl- α -naphthylmethyl (I.) hergestellt und eingehend untersucht. Diphenyl- α -naphthylmethylchlorid, C₂₂H₁₇Cl. Das Diphenylnaphthylcarbinol wird erhalten durch Kondensation von Benzophenon und α -Naphthylmagnesiumbromid. Das Chlorid resultiert, indem man auf das Carbinol in Bzl. Acetylchlorid einwirken läßt. Große, farblose Krystalle aus Bzl. vom F. 170–171°. Das entsprechende Bromid, C₂₂H₁₇Br, bildet farblose, stabile Krystalle vom F. 165–166° (unter geringer Zers.). Wird eine absolut alkoholische Lsg. des Chlorids mit NaOC₂H₅ behandelt, oder leitet man HCl in die alkoh. Lsg. des Carbinols oder des Chlorids, so wird Diphenylnaphthyläthyläther in Form gut ausgebildeter, farbloser Krystalle gebildet. F. 132°. — Diphenyl- α -naphthylmethyl, C₂₂H₁₇ = I. 4 g des Chlorids und 4 g molekulares Ag werden in einer 100 g-Flasche mit trockenem Bzl. überschiebet u. mehrere Stunden geschüttelt. Man hebet die klare Fl. in den früher (GOMBERG, SCHOEPFLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1659; C. 1918. I. 269) beschriebenen App. und destilliert das Bzl. im Vakuum ab. Aus h. Aceton unter Luftabschluß farblose Krystalle.



F. in CO₂-Atmosphäre unscharf zwischen 135 und 137°. Am Lichte werden die

Krystalle gelb. Die Lsg. ist tiefrotbraun. — *Diphenylnaphthylmethylperoxyd*, $C_{26}H_{24}O_2$, = II. Die Apparatur ist in einer früheren Arbeit (l. c.) beschrieben. Aus h. CS_2 sehr kleine, farblose Krystalle. F. (unter Zers.) 172—173°; unl. in Ä., PAe. und Bzl.; wl. in CS_2 . — Läßt man Jod in Bzl. auf eine Lsg. des freien Radikals in Brombenzol einwirken, so werden ca. 60% Jod absorbiert. Eine Isolierung des Jodids gelang nicht. Läßt man NaJ auf das Chlorid einwirken, so resultiert Diphenylnaphthylmethan. Verwendet man überschüssiges Jod, so wird ein äußerst instabiles *Perjodid* gebildet, als Zersetzungsprodukt wird Diphenylnaphthylmethan gebildet. — *Anilid*, $C_{10}H_9N = (C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C-N(H)C_6H_5$. B. durch Einw. von Anilin auf das Jodid, bezw. Chlorid. Büschel kleiner, farbloser Krystalle aus PAe., F. 151°. — Läßt man auf eine Lsg. von Diphenylnaphthylmethyl in der Kälte HCl einwirken, so tritt Entfärbung ein unter B. von Diphenylnaphthylmethan und Diphenylnaphthylmethylchlorid u. einer geringeren Menge der „Polymeren“ des freien Radikals. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Man läßt 150 ccm mit HCl gesättigtes Bzl. auf 2,4625 g Diphenylnaphthylmethyl einwirken. Nach der Entfärbung wird das Bzl. im Vakuum abdestilliert. Ca. 80% treten nach der Gleichung (a) in Rk., 20% nach der Gleichung (b). Zur Isolierung der „Polymeren“ $C_{26}H_{24}$ werden 10 g Diphenylnaphthylmethylchlorid in 150 ccm mit HCl gesättigtem Bzl. und 20 g molekularcm Ag geschüttelt. Die Lsg. wird sofort dunkel gefärbt infolge B. des freien Radikals, welches mit HCl in Rk. tritt. Das Chlorid, welches als ein Reaktionsprodukt der HCl-Einw. auf das freie Radikal entsteht, wird durch das molekulare Ag aufgespalten. Nach mehrstündigem Schütteln wird das Gemisch farblos. Es resultieren Diphenylnaphthylmethan u. die „Polymere“. Erstere Verb. wird durch Extraktion mit A. entfernt. Die Ausbeute beträgt ca. 3 g. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen dem p-Benzohydriltetraphenylmethan (GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3914; 36. 376; C. 1903. I. 84. 715); ll. in h. Bzl., wl. in h. Eg., unl. in A., Ä. und PAe. Aus Bzl. + PAe. sehr kleine, farblose Krystalle vom F. 234—235°. — Bei der Reduktion des Diphenyl- α -naphthylmethyls mit H_2 in Ggw. von Platinschwarz resultiert quantitativ Diphenylnaphthylmethan. — Im Gegensatz zu dem Triphenylmethyl ergibt das Diphenyl- α -naphthylmethyl mit keinem Lösungsmittel (untersucht sind Äther, Ester,

Ketone, Nitrile und KW-stoffe) Additionsverb. — Gegen Licht ist Diphenyl- α -naphthylmethyl beständiger als Triphenylmethyl, nach längerem Stehen tritt B. von Diphenyl- α -naphthylmethan ein. — Bei Temp. von etwa 60° ist Diphenyl- α -naphthylmethyl in der monomolekularen Phase vorhanden, oberhalb dieser Temp. erfährt das Mol.-Gew. eine Verringerung, deren Grund nicht erwiesen werden konnte. Die Temp., sowie die Konzentration üben einen starken Einfluß auf den Dissoziationsgrad freier Radikale aus, während die Art des Lösungsmittels nur von geringem Einfluß ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1655—76. Oktober [22/7.] 1919. Ann Arbor [Mich.], Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

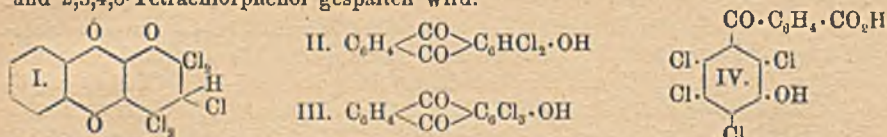
Wilhelm Csányi, *Über die Kondensation von Phthalylchlorid mit α -Naphthol*. In gedrängter Form sieht sich der Vf. nach dem Erscheinen der Arbeit von E. A. WERNER (Journ. Chem. Soc. London 113. 20; C. 1919. I. 456) veranlaßt, über Beobachtungen bei der Kondensation von Phenolen mit Phthalylchlorid zu berichten. Das von E. A. WERNER nach dem Verf. von S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH (vgl. Biochem. Ztschr. 24. 384; C. 1910. I. 1748) erhaltene α -Naphthofluoran wurde vom Vf. als der *Neutralester des α -Naphthols mit der Phthalsäure* erkannt. $C_{28}H_{12}O_4$, nadelförmige, hellgelbe Krystalle aus Xylol; aus A. umkristallisiert, gelblichglänzende Nadeln vom F. 155°; mit alkoh. KOH tritt quantitativ Verseifung ein. Konz. H_2SO_4 löst in der Kälte nicht; beim Erwärmen färbt sich die Substanz zunächst gelb und löst sich dann unter Violet- und Rosafärbung; li. in Eg., Chlf. und h. Bzl. Das *Naphthofluoran* entsteht erst bei Anwendung höherer Temp., bezw. Kondensationsmitteln in erheblicher Menge. Außerdem wurde dabei ein in A. wl. Nebenprod. isoliert, das sich als das Isomere des bekannten, in Alkali mit blauer Farbe l. α -Naphtholphthaleins erwies; in Alkalien wird dunkelgrüner Farbe l., entfärbt es sich langsam bei Anwendung überschüssiger Lauge.

Bei der Synthese nach SÖRENSEN u. PALITZSCH wurde beim Behandeln des nach der Extraktion mit Bzl. im Soxhlet resultierenden Prod. mit A. ein rötliches Pulver in geringer Menge erhalten, das *ortho-Phthalein*, $C_{28}H_{12}O_4$, l. in h. A.; gelblichrosa gefärbte, prismatische Nadeln vom F. 234—235°. In k. konz. H_2SO_4 löst sich der Körper mit ultramarinblauer Farbe, die beim Erwärmen in Eosinrot mit deutlich ockergelber Fluorescenz umschlägt. Durch Wasserentzug entsteht aus dem o-Phthalein das α -Naphthofluoran. Das in Alkali mit blauer Farbe l. Phthalein ist das p-Derivat, denn es ist zur Fluoranbildung nicht befähigt. α -Naphthofluoran gibt mit alkoh. KOH in der Wärme Grünfärbung, ebenso das *ortho- α -Naphtholphthalein*, nachdem es ca. 10° über seinen F. erhitzt wurde. — Wie beim Phenolphthalein, stellen sich auch hier die Gleichgewichte zwischen der Lacton-, Chinon- und Carbinolform ein. Die Indicatoreigenschaften des *ortho- α -Naphtholphthaleins* werden an anderer Stelle noch veröffentlicht.

Bei Abänderung der Arbeitsbedingungen kann die *ortho-Kondensation* in den Vordergrund gerückt werden. Zusatz von $AlCl_3$ oder Phthalsäureanhydrid und von wasserfreiem Zinntetrachlorid und gelindes Erhitzen läßt hauptsächlich *o-Phthalein* entstehen. Diese Erscheinung wird durch das Reguliergesetz (SKRABAL, Monatshefte f. Chemie 32. 815; C. 1912. I. 472 u. frühere Arbeiten) erklärt. Das System Phthalylchlorid- α -Naphthol wird am Schluß der Arbeit eingehend besprochen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1788—93. 27/9. 1919. Chem. Inst. d. Univ. Graz) PFLÜCKE.

K. Fries und E. Auffenberg, *Über einen neuartigen Abbau in der Anthrachinonreihe*. Das Hydrochlorid des α -Aminoanthrachinons wird durch erschöpfende Chlorierung in *1-Keto-2,2,3,4,4-pentachlor-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon* (I.) übergeführt. Dieses liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür das *2,4-Dichlor-1-oxanthrachinon* (II.) und beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in Eg. das *2,3,4-Tri-*

chlor-1-oxyanthrachinon (III.) und die *o*-[2,3,4,6-Tetrachlor-5-oxybenzoyl]-benzoesäure (IV.), die ausschließlich beim vorsichtigen Erwärmen des Pentachlorketons mit konz. Schwefelsäure entsteht, bei der Acetylierung ein sodalösliches Monoacetat liefert u. beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf höhere Temp. in Phthalsäure und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol gespalten wird.

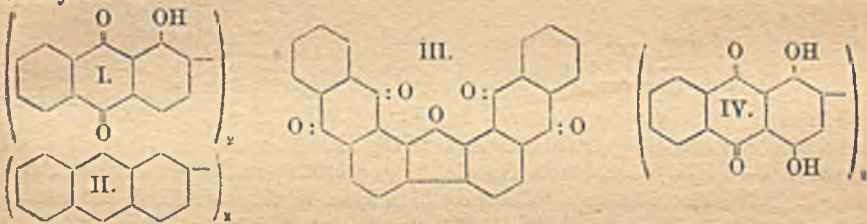


1-Keto-2,2,3,4,4-pentachlor-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon (I.). Bei der Einw. von Chlor auf salzsaures α -Aminoanthrachinon in Eg. Tafeln aus Eg.; F. 166—168° (Zers.); ll. in Chlf. und Bzl., zl. in Eg. und A., wl. in Bzn. und PAc. Wird von h., konz. Salpetersäure nicht angegriffen. — 2,4-Dichlor-1-oxyanthrachinon (II.). Aus der Pentachlorverb. in Eg. mit Zinnchlorür in Eg. Orangefarbene Nadeln aus Eg.; F. 242°; wl. in A., leichter l. in Eg. und Bzl., swl. in Bzn. Gibt leuchtend rote, in W. wl. Alkalisalze. — 2,3,4-Trichlor-1-oxyanthrachinon (III.). Aus der Pentachlorverb. und Ammoniumchlorid in sd. Eg. Orangefarbene Nadeln aus Eg.; F. 214°; wl. in A. und Bzn., leichter l. in Eg. und Bzl. Löst sich unverändert in h., rauchender Salpetersäure und in h., konz. Schwefelsäure. Wird beim Behandeln seiner Eg.-Lsg. mit Chlor nicht angegriffen. — *o*-[2,3,4,6-Tetrachlor-5-oxybenzoyl]-benzoesäure (IV.). Aus der Pentachlorverb. mit Salmiak in sd. Eg. neben dem Trichloroxyanthrachinon oder beim Lösen in w., konz. Schwefelsäure. Drusen aus Eg.; F. 277—278°; ll. in A., weniger l. in Eg., wl. in Bzl., Chlf., Bzn. Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Gasentw. in Phthalsäure und das bei 70° schm. 2,3,4,5-Tetrachlorphenol gespalten. Wird beim Kochen mit 50%ig. KOH und beim Behandeln mit Zinnchlorür nicht verändert. — Na-Salz. Gelb; wl. in Natronlauge. — Acetylverb., $C_{10}H_6O_6Cl_4$. Aus der Säure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Prismatische Krystalle aus Eg.; F. 213°; l. in Soda; wird beim Erhitzen mit Natronlauge unter Rückbildung der Säure verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 23—28. 17/1. 1920. [20/11. 1919.] Braunschweig, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

B. Scholl, E. Schwinger und O. Dischendorfer, Über den oxydativen Aufbau von Oxybianthrachinonylen aus Oxyanthrachinonen. 2. Mitteilung: Versuche mit Erythrooxyanthrachinon und Chinizarin. (1. Mitteil. vgl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1829; C. 1920. I. 12.) Die Verss. mit Erythrooxyanthrachinon bestätigen die Angaben der FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER (D.R.P. 167461; C. 1906. I. 1068), wonach beim Verschm. mit Kali als Hauptprod. (neben Alizarin) die luftempfindliche Hydroverb. einer swl., sehr beständigen phenolartigen Verb. $C_{28}H_{14}O_6$ entsteht. Die Verb. gibt bei der Zinkstaubdest. 2,2'-Bianthryl (II.) u. spaltet beim Erhitzen H_2O ab unter Bildung eines Furanderivats, 2,2'-Bianthrachinonylen-1,1'-oxyd = III., hat demnach selbst die Konstitution I. Ihre B. in der Kalischmelze erfolgt offenbar in der Weise, daß die Carbonyle eines Mol. Erythrooxyanthrachinon die beim Zusammentritt zweier Moleküle austretenden H-Atome aufnehmen unter B. einer Dihydroverb. vom Anthrahydrochinontypus, die sich beim Einblasen von Luft in die wss. Lsg. der Schmelze zu 1,1'-Dioxy-2,2'-bianthrachinonyl (I.) oxydiert. Demnach setzt auch bei freier p-Stellung zu einem Hydroxyl die Oxydation in der *o*-Stellung ein, unter B. von hydroxylierten 2,2'-Bianthrachinonylen. — Chinizarin (vgl. D.R.P. 146223; C. 1903. II. 1299) liefert beim Erhitzen mit Sodaslg. das Reduktionsprod. einer Verb. $C_{28}H_{14}O_6$, die bei der Zinkstaubdest. in 2,2'-Bianthryl (II.), beim Verschm. mit Chlorzink in ein Furanderivat übergeht, somit 1,4,1',4'-Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl = IV. ist.

Versuche. 1-Oxyanthrachinon wird durch Kaliumhypochlorit unter den bei der Oxydation des Alizarins (a. a. O.) innegehaltenen Bedingungen nicht merklich angegriffen. Zur Darst. von *1,1'-Dioxy-2,2'-bianthrachinonyl*, $C_{28}H_{14}O_6 = I$, trägt man 15 g reines 1-Oxyanthrachinon innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. in eine auf $210-220^\circ$ erhitzte Schmelze aus 100 g KOH u. 25 g H_2O unter Röhren ein, hält $5\frac{1}{2}$ Stdn. auf dieser Temp., kocht die Schmelze mit 1,5 l W. u. bläst Luft ein bis zur Oxydation der Leukoverbb. Verb. I. bildet bräunlich- bis rötlichgelbe Nadeln (aus 30—40 Tln. sd. α -Nitronaphthalin), schm. bei raschem Erhitzen bei 480° unter Zers.; l. in ca. 500 Tln. sd. Nitrobenzol und ca. 25 Tln. sd. α -Nitronaphthalin, braunrot l. in w. konz. H_2SO_4 . Durch Zinkstaubdest. im Wasserstoffvakuum entsteht *2,2'-Bianthrhyll* (II.), durch 20 Minuten langes Erhitzen in CO_2 auf 500° erhält man *2,2'-Bianthrachinonylen-1,1'-oxyd*, $C_{28}H_{14}O_6 = III$.; grünlichgelbe, mkr. Nadeln (aus 300 Tln. sd. Nitrobenzol), orangerot l. in konz. H_2SO_4 . Verb. III. gibt mit Alkalilauge auch in amorpher Form keine Salze, mit alkal. Natriumhydro-sulfid beim Erwärmen eine lachsrote Kuppe. — 15 g Chinizarin (l. in 12—13 Tln. sd. Eg.) werden mit 30 g Na_2CO_3 und 240 g H_2O im Autoklaven 6 Stdn. auf 125° erhitzt; dann wird NaOH zugesetzt, bei Siedetemp. Luft eingeleitet, bis die ursprünglich braune Fl. tiefblau geworden ist, und filtriert; die blaue Lsg. enthält neben unverändertem Chinizarin einen Kolloidkomplex von Chinizarinnatrium mit dem im Nd. enthaltenen Salz. Der im wesentlichen aus dem Na-Salz des Tetraoxybianthrachinonyls bestehende Nd. wird wiederholt mit sehr verd. NaOH ausgekocht, dann mit HCl zerrieben. *1,4,1',4'-Tetraoxy-2,2'-bianthrachinonyl*, $C_{28}H_{14}O_8 = IV$., rote Nadelchen (aus sd. Nitrobenzol), zers. sich bei raschem Erhitzen von ca. 400° ab und schm. bei 420 bis 430° ; sublimiert im CO_2 -Vakuum (15—20 mm) in dunkelroten Nadeln; wl. in sd. Nitrobenzol mit violettstichig roter Farbe, leichter l. in Chinolin. Violettstichig rot l. in konz. H_2SO_4 ; mit NaOH entsteht ein unl., schwarzblaues Salz. Vakuum-zinkstaubdest. bei mäßiger Rotglut im H-Strom (15—20 mm) ergibt *2,2'-Bianthrhyll* = II.

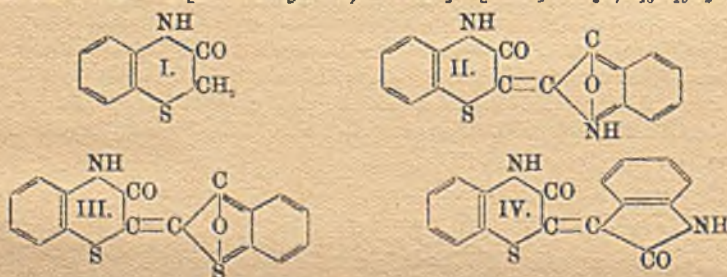


Anhang. Die nach der Vorschrift von A. G. und W. H. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 53. 831) durch Dest. von *anthrachinon-2-sulfosaurem Na* dargestellte, mit h. $Ba(OH)_2$ u. wenig Eg. ausgezogene, aus Nitrobenzol umkryst. und schließlich im Vakuum dest. Verb. $C_{28}H_{14}O_6$ liefert bei der Zinkstaubdest. im H-Vakuum als Hauptprod. Anthracen, außerdem *2,2'-Bianthrhyll*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2254—61. 13/12. [4/11.] 1919. Dresden, Organ.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

HÖHN.

W. Herzog, *Über Farbstoffderivate des Benzoketodihydro-1,4-thiazins*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 516; C. 1918. I. 1165.) Benzoketodihydro-1,4-thiazin (I.) liefert mit α -Isatinanilid den *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[indol]-indigo* = II. (Formulierung nach CLAASS, vgl. a. a. O.) mit Thionaphthenchinonanilid *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[thionaphthen]-indigo* = III., mit β -Isatinanilid den dem Farbstoff II. isomeren *2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-s-[indol]-indigo* = IV. Die 3-Farbstoffe stehen tinktoriell erheblich hinter dem Indigoblau und Thioindigorot zurück; dies entspricht der CLAASSschen Auffassung, da im Molekül des Benzoketodihydro-1,4-thiazins eine chinoide Konstellation ausgeschlossen erscheint.

Versuche. Zur Darst. von 2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[indol]-indigo, $C_{18}H_{10}O_2N_2S$ = II., kocht man 1,65 g Benzoketodihydrothiazin mit 2,22 g α -Isatinanilid einige Stdn. in 10–12 g Benzoesäureäthylester. Braunviolette, matt metallglänzende Nadeln (aus wenig Pyridin oder Benzoesäureäthylester), schm. unter geringer Zers. über 300° und verwandelt sich dann in einen gelbroten Dampf; wl. in niedrig sd., leicht in hochsd. Lösungsmitteln. Die blauviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verd. rot (schließlich blauroter Nd. des Farbstoffs), beim Erwärmen unter Sulfurierung schmutzig weinrot; mit rauchender Schwefelsäure entsteht schon in der Kälte eine wasserlösliche Sulfosäure. Von sd. verd. Alkalien wird Verb. II. wenig, von h. Sodalg. nicht angegriffen. Aus der mit Alkali in Hydrosulfit bei $70-80^\circ$ erhältlichen, grünlichgelben Küpe vergrünt der Farbstoff leicht mit violetter Blume; Baumwolle wird blauviolett, Wolle rotviolett angefärbt. — 2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]-2-[thionaphthen]-indigo, $C_{16}H_8O_2NS_2$ = III., aus 1,65 g Ketothiazin I. und 2,39 g Thionaphthenchinonanilid in 12 g Acetanhydrid bei ca. 1-stdg. Kochen; gelbstichig rote, verfilzte Nadeln (aus Pyridin, Anilin oder Nitrobenzol), schm. über 300° , sublimiert beim Erhitzen. Die violette Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet beim Verd. den Farbstoff wieder in gelbroten Flocken aus, beim Erwärmen wird sie unter Sulfurierung rotviolett; rauchende Schwefelsäure löst blauviolett unter B. einer wasserlöslichen Sulfosäure, beim Erwärmen weinrot. Sd. verd. Alkalien greifen wenig an. Der frei verteilte Farbstoff (aus H_2SO_4 mit W.) gibt mit Alkali und Hydrosulfit bei $60-70^\circ$ langsam eine gelbe Küpe mit geringer Affinität zur Faser. — 2-[Benzodihydro-1,4-thiazin]- β -[indol]-indigo, $C_{18}H_{10}O_2N_2S$ = IV.,

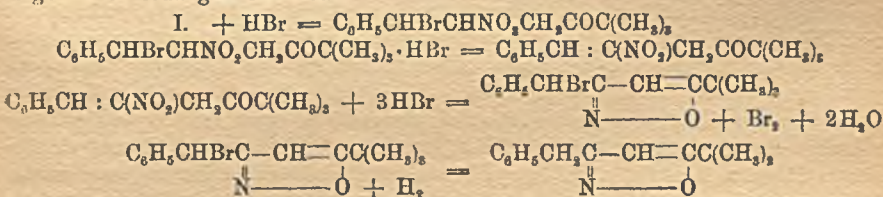


aus 1,65 g Benzoketodihydrothiazin und 2,22 g β -Isatinanilid in 15 g sd. Acetanhydrid (2–3 Stdn.); orangerote Nadeln, F. gegen 270° , sublimiert beim Erhitzen unter B. gelblichroter Dämpfe. Kirschrot l. in konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen unter Sulfurierung bräunlichrot, beim Verd. fällt der Farbstoff in gelbroten Flocken aus; blautichig kirschrot l. in rauchender Schwefelsäure unter Sulfurierung, beim Erwärmen rötlichbraun. Kalte, verd. NaOH und verd. sd. Sodalg. sind ohne Einw., h. Lange zers. allmählich. Fein verteilt (aus H_2SO_4 mit W.) gibt der Farbstoff bei $60-70^\circ$ eine rötlichgelbe Hydrosulfitküpe, aus der er schwach gelbrot vergrünt; die Affinität zur Faser ist gering. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2270–74. 13/12. [24/10.] 1919. Wien, Wissenschaftl. Lab. d. Kunstharzfabr. POLLAK.) HÖHN.

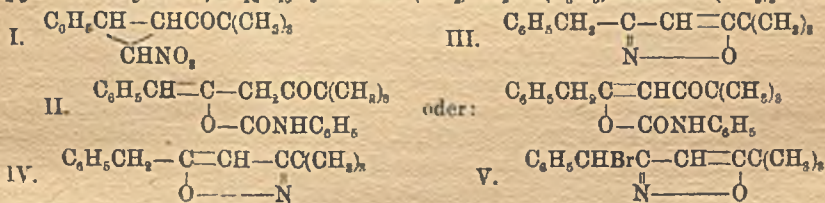
J. Bongault, *Das Jodantipyryrin verhält sich wie ein Derivat der unterjodigen Säure*. Aus einer wss. Lsg. von Jodantipyryrin (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 15. 337; C. 1917. II. 195) und in gleicher Weise, aber langsamer aus einer Lsg. von Bromantipyryrin wird durch Zusatz von HCl u. KJ (auf Jodantipyryrin berechnet) die doppelte Menge Jod frei. Ferner kann auch ohne den Zusatz von KJ in einer salzsauren Lsg. von Jodantipyryrin durch tropfenweisen Zusatz von $1/10$ -n. $Na_2S_2O_8$ -Lsg. das gesamte Jod abgespalten werden, was durch eine in geringem Umfange auch unter gewöhnlichen Umständen vorhandene Spaltung des Jodantipyryrins erklärt werden mag. Dieses an Derivate der unterjodigen Säure erinnernde Ver-

halten, das auf eine Bindung des Jods am Stickstoff hinweist, ist mit der gebräuchlichen Konstitutionsformel des nach bisheriger Annahme am C jodierten Antipyrins nicht vereinbar. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 20. 245–50. 16/10. 1919.) MANZ.

Elmer Peter Kohler und M. Srinivasa Rao, *Studien in den Cyclopropanreihen*. Teil IX. *Nitrocyclopropanderivate*. (Teil VIII.; vgl. KOHLER u. WILLIAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1644; C. 1920. II. 252.) Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Cyclopropanderivat, welches an Stelle einer der Arylgruppen eine Alkylgruppe enthält, und zwar dem *1-Phenyl-2-trimethylacetyl-3-nitrocyclopropan* (I.). Die Verb. resultiert durch Einw. von Nitromethan auf Benzalpinakolin, Bromierung des erhaltenen Additionsprod. und Abspaltung von HBr aus dem Bromprod. Die Nitrocyclopropanverb. ergibt mit NaOH Ringspaltung unter B. des Diketons: $C_6H_5CH_2COC(CH_3)_2COC(CH_3)_2$, identisch mit dem durch Kondensation von Phenylessigsäureäthylester mit Pinakolin erhaltenen Diketon. Addiert man HBr an die Cyclopropanverb., so resultiert eine Verb., die bei vorsichtigem Abspalten von HBr eine dem Cyclopropanderivat isomere Verb. ergibt. Läßt man auf diese HBr einwirken, so erhält man ein bromhaltiges Isoxazolderivat, welches bei der Reduktion ein Isoxazolderivat ergibt, identisch mit dem durch Einw. von NH_2OH auf das obige Diketon erhaltenen Isoxazolderivat. Die Rkk. sind durch folgende Gleichungen erklärbar:

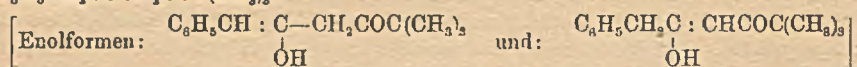


Experimenteller Teil. γ -Nitro- β -phenylpropyltertiärbutylketon, $C_{14}H_{19}O_2N = (NO_2)CH_2CH(C_6H_5)CH_2COC(CH_3)_3$. Eine sehr stark konz. Lsg. von $NaOCH_3$, die 3 g Na enthält, gibt man zu einer Lsg. von 19 g Benzalpinakolin u. 4 g Nitromethan in 45 cem trockenem Methylalkohol. Man schüttelt das Gemisch bis zur völligen Lsg. des gesamten Na-Nitromethans und kühlt dann sofort ab. Man säuert Tropfen für Tropfen mit Eg. unter starkem Rühren an. Man wäscht mit k. Methylalkohol u. dann mit W. Aus Methylalkohol kleine, farblose Platten vom F. 74°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. — γ -Nitro- β -phenyl- α -brompropyltertiärbutylketon, $C_{14}H_{19}O_2NBr = (NO_2)CH_2CH(C_6H_5)CHBrCOC(CH_3)_3$. Man



suspendiert das Nitroketon in Chlf. oder CCl_4 und bromiert, falls reines Nitroketon verwendet wird, in der Kälte, sonst bei dem Kp. des Lösungsmittels. Es resultieren zwei isomere Verbb., die eine (F. 74–75°) wird durch Extraktion mit Methylalkohol aus dem Reaktionsgemisch erhalten. Die höher schm. *Isomere* (F. 143 bis 144°) ergibt mehrfach aus Methylalkohol große Nadeln. Swl. in A. und Methylalkohol, wl. in Chlf. und CCl_4 , ll. in Aceton. Die niedriger schm. *Isomere* bildet farblose Platten. Diese *Isomere* wandelt sich beim Kochen mit Kaliumacetat in Methylalkohol leicht in die höher schm. *Isomere* um. — *1-Phenyl-2-trimethylacetyl-3-nitrocyclopropan*, $C_{14}H_{17}O_2N = I$. Eine konz. Lsg. der gemischten Bromverbb.

in Methylalkohol wird mit 8 g Kaliumacetat $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Zu der kochenden Lsg. gibt man weitere 8 g Kaliumsalz und kocht 15 Min. Die Hälfte des Methylalkohols wird abdestilliert und das Gemisch in der Kälte zum Krystallisieren gebracht. Man wäscht mit wenig Methylalkohol und dann mit W. Aus Methylalkohol große, durchsichtige Würfel vom F. 94°. Mit Ausnahme von Lg. in allen organischen Lösungsmitteln ll. — *Phenacetyltrimethylacetylmethan*, $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5CH_2COCH_2COC(CH_3)_3$:



Eine Lsg. von 6 g Na in 50 ccm Methylalkohol (trocken) wird langsam unter ständigem Schütteln zu einer Suspension von 20 g des Cyclopropanderivats in 15 ccm Methylalkohol unter Eiskühlung gegeben. Das Gemisch wird dann auf der Maschine geschüttelt und nach mehreren Stdn. im Exsiccator über H_2SO_4 eingengt. Man extrahiert mit Methylalkohol und säuert in der Kälte an. Aus Methylalkohol umkrystallisierbar. Zum Konstitutionsbeweis wurde die gleiche Verb. aus Phenylessigsäureäthylester und Pinakolin hergestellt. 2,3 g Na werden zu einer abgekühlten Lsg. von 32 g Phenylessigsäureäthylester und 15 g Pinakolin in 150 ccm trockenem Ä. hinzugesetzt. Man stellt die Lsg. in Eiswasser, dann läßt man bei Zimmertemp. bis zur Lsg. des gesamten Na stehen. Man säuert an, wäscht mit $NaHCO_3$ bis zur Entfernung der Phenylessigsäure aus u. schüttelt dann mit einer k. gesättigten Kupferacetatlsg. durch. Durch Ansäuern und Ätherextraktion resultiert das Diketon. Nadeln vom F. 44°. Ll. in Ä., wl. in A., swl. in Lg. Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton führt zu Benzoesäure und Trimethylessigsäuren, während die Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ zu Phenylessigsäure und Trimethylessigsäuren führt, woraus folgt, daß das Diketon wahrscheinlich auf zwei verschiedene Weise enolisierbar ist (s. o.). In alkoh. Lsg. resultiert mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. — *Phenylcarbammat des Diketons*, $C_{21}H_{23}O_2N = II$. Zur B. werden 5 g Diketon und 5 g Phenylisocyanat 15 Min. auf 100°, dann 10 Min. auf 140–150° erwärmt. Man wäscht mit Bzl. und Ä. und krystallisiert aus Methylalkohol um. Ll. in Chlf. und Aceton, wl. in h. Methylalkohol, swl. in A. F. 130–132°. — *5-Benzyl-3-tertiärbutylisoxazol*, $C_{14}H_{17}ON = III$. Eine Lsg. von 3 g Diketon, 3 g Hydroxylaminhydrochlorid u. 5 g KOH werden $\frac{1}{2}$ Stde. in 100 ccm Methylalkohol gekocht und dann in Eiswasser gegossen. Körnige, feste M. aus verd. Methylalkohol. F. 51°. — *3-Benzyl-5-tertiärbutylisoxazol*, $C_{14}H_{17}ON = IV$. Das alkal. Filtrat des vorstehenden Isoxazols ergibt beim Ansäuern die Isomere vom F. 63° aus verd. Methylalkohol. — *β -Nitro- γ -brom- γ -phenylpropyltertiärbutylketon*, $C_{14}H_{18}O_2NBr = C_6H_5CHBrCHNO_2CH_2NO_2COC(CH_3)_3$. B. durch Einw. von HBr in der Kälte, in Eg. auf das Nitrocyclopropanderivat. Aus Methylalkohol oder Ä. u. Lg. F. 66–67°. Die Verb. ist sehr instabil. — *β -Benzal- β -nitroäthyltertiärbutylketon*, $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5CH=C(NO_2)CH_2COC(CH_3)_3$. Zu einer eisgekühlten Lsg. von 9 g der vorstehenden Verb. in 30 ccm Methylalkohol gibt man unter Schütteln 4 g pulverisiertes Kaliumacetat. Nach 12-stdg. Stehen im Eisschrank, aus Methylalkohol lange, gelbe Nadeln vom F. 53–54°. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton ergibt Benzaldehyd, woraus folgt, daß die Doppelbindung neben der Phenylgruppe liegt. — *5-Brombenzyl-3-tertiärbutylisoxazol*, $C_{14}H_{16}ONBr = V$. Man sättigt eine Lsg. der ungesättigten Nitroverb. bei 0° mit HBr. Aus Methylalkohol, Nadeln vom F. 77–78°. Die Verb. ist äußerst stabil. Durch Einw. von H_2 resultiert das bromfreie Isoxazolderivat vom F. 50°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1697–1704. Okt. [27/8.] 1919. Cambridge [Mass.]. HARVARD Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

E. Biochemie.

Raphael Dubois, *Symbiotische anaerobe und photogene Pseudozellen*. Durch Tiefenimpfung von lecithinhaltiger Fleischbrühepeptongelatine mit *Photobacterium sarcophilum* kann man photogene Pseudozellen und sogar parenchymatöse Pseudogewebe gewinnen, die dem photogenen Organ des Johanniswurms weitgehend ähneln, und in denen die Bakterien völlig durch sehr kleine Mikrokokken ersetzt erscheinen. Ersetzt man das Lecithin des Nährbodens durch Natriumnucleinat, so nehmen die Kolonien eine wesentlich andere Form an, die an den Thallus gewisser Algen oder Pilze erinnert. Man kann aber in diesen Erscheinungen keinen Beweis dafür sehen, daß die pathogenen Zellen bei Insekten oder Pflanzen, wie **PIERANTONI** annimmt, durch die Symbiose mit Bakterien hervorgerufen werden. (C. r. soc. de biologie 82. 1016—18. 18/10.* 1919.)
SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

A. F. Macculloch, *Das ätherische Öl von Juniperus procera, gewachsen in Nairobi, Britisch Ostafrika*. Das feinzerteilte Holz der Pflanze gab bei der Dampfdest. 2% eines Öls von zederholzähnlichem Geruche und einer D. 0,987 bei 15,5°; α_D^{20} (10 cm-Rohr) = -16°; n_D^{25} = 1,480. Das Öl ist in jedem Verhältnisse mit A. von 90% und mehr mischbar und l. in A. von 70% im Verhältnisse 1:60 (vgl. SCHIMMELS Bericht 1911. 105). Der Gehalt des Öls an *Cedrol* hängt ab von der Dauer der Lagerzeit des zerkleinerten Holzes bis zur Dest. Hatte das Holz bis dahin einige Wochen in der Sonne gelegen, so erstarrte das dann destillierte Öl zu einer M. von *Cedrol*krystallen. War das zerkleinerte Holz nicht der Sonne ausgesetzt gewesen u. einige Tage nach der Zerkleinerung destilliert worden, so enthielt das Öl 38% *Cedrol*. Das reine *Cedrol* bildet lange, weiße, nadelförmige Krystalle, F. 75,5°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 364. 15/10. 1919.) RÜHLE.

H. E. Wunschendorff, *Die Saponine der Bockshornsamen*. Zur Isolierung des in den Bockshornsamen enthaltenen Saponins zieht man die mit l. siedendem PAe. entfetteten Samen mit der 4—5-fachen Menge h. 95%ig. A. aus, läßt die Lsg. bis zum nächsten Tag stehen, saugt die an den Wänden des Gefäßes abgeschiedene gelatinöse M. an der Pumpe ab, löst in 95%ig. h. A., fällt nach dem Erkalten mit Ä. Das durch wiederholte Ausfällung der alkoh. Lsg. mit Ä. gereinigte Saponin stellt ein krystallinisches, farbloses, aschefreies Pulver der empirischen Zus. $C_{40}H_{44}O_{11}$, F. 214—215°, ll. in W., wl. in k. konz. A., Eg., Bzn., Phenol, Äthylendibromid, Nitrobenzol, unl. in Ä., PAe., Aceton und Chlf., dar, das durch $\frac{1}{2}$ -n. HCl nach halbstündiger Behandlung in d-Glucose und ein weißes, amorphes, in W. unl. Sapogenin gespalten wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 20. 183—85. 16/9. 1919. Faculté de Médecine d'Alger.)
MANZ.

Heber W. Youngken, *Bemerkungen über Kolokasia und Chayote*. Der unterirdische Teil der zu den Araceae gehörigen, bisher zumeist nur als Zierpflanze verwendeten *Colocasia esculenta* Schott besteht aus einem mittleren großen und vielen kleineren, mit Blattnarben besetzten Knollen, die neben dem als Ersatz für Spargel genossenen Teil des oberirdischen Stammes in verschiedenen Zubereitungen genossen werden und 37,235% feste Bestandteile, 1,3% Asche, 26,097% Stärke, 1,75% l. Zucker, 0,157% Ätherextrakt, 0,71% Rohfaser, 3,03% Eiweißstoffe, 1,24% Pentosane enthalten. Die Frucht der zu den Cucurbitaceae gehörige *Charyotis edulis* Jacq. ist grün oder elfenbeinfarbig, fleischig, birnen- oder kugelförmig, runzelig, mit Dornen an beiden Enden und wird zum Genuß vor der Reife, bei der sie duftlos und zähe wird, gepflückt. Bezüglich der mkr. Beschreibung vgl. das Original. (Amer. Journ. Pharm. 91. 498—510. August. [Juni.] 1919. Vortrag vor der Pharmaz. Ges. Pennsylvania Buena Vista Pa.)
MANZ.

H. E. Wanschendorf, *Die Wurzel von Atractylis gummifera*. Die getrocknete Wurzel von *Atractylis gummifera* enthält 6,80% Eiweißstoffe, 14,88% Asche, die sich im einzelnen aus 29,60% SiO_2 , 8,86% SO_3 , 4,57% Cl , 3,20% P_2O_5 , 8,80% CO_2 , 21,92% CaO , 12,40% Fe_2O_3 , 0,55% MnO , 8,15% K_2O , 1,10% Na_2O zusammensetzt. Durch aufeinanderfolgende Erschöpfung der Wurzel mit den nachgenannten Lösungsmitteln werden mit PAc. 3,95% Extrakt, der hauptsächlich aus leicht vulkanisierbarem, in W. und A. unl., in anderen Lösungsmitteln zu Pseudolsgg. l. Kautschuk besteht, mit Ä. 0,48% gelbe Stoffe von balsamischem Geruch, die aus einem Gemenge zweier in Chlf. l. Harze und einem in Chlf. unl. Teil bestehen, der beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg. in spitzen, zu Garben vereinigten Krystallen krystallisiert, ferner mit Chlf. 0,36% gelbbrauner, bitterstoffhaltiger Rückstand von unangenehmem Geruch und endlich mit absol. A. 11,75% braunrote, zum großen Teil in W. l., durch Bleiacetat fällbare Anteile erhalten, die ein Tannin und reduzierenden Zucker enthalten; aus dem Rückstand gehen in b. W. noch 22,50% über; die wss., erst hellgelbe und stark fluoreszierende Lsg. wird an der Luft rasch dunkel und später ganz schwarz, trübt sich und setzt Inulinkrystalle ab. Aus dem nach dem Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum verbleibenden Rückstand werden durch Ausziehen mit schwachem A. spitze, wahrscheinlich mit dem von LEFRANC (Journ. Pharm. et Chim. [4] 9. 81) beschriebenen Kaliumatractylat identische Krystalle erhalten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 20. 318—21. 16/11. 1919. Faculté de Médecine et de Pharmacie d'Alger.) MANZ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Carl Neuberg, *Neue Wege der biochemischen Zuckerspaltung*. Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse, welche die Arbeiten des Vfs. und seiner Mitarbeiter gleichzeitig haben. Es lassen sich danach drei Vergärungsformen des Zuckers unterscheiden: 1. Die gewöhnliche alkoholische Gärung bei der natürlichen, schwach sauren Rk., in der Hauptsache A. und CO_2 liefernd. — 2. Die Acetaldehydglycerinspaltung, Leistung des eigentlichen „Abfangverfahrens“, das durch spezifische Bindung der Oxydationsstufe Acetaldehyd mittels der Sulfite diese Stufe festlegt und so die äquivalente Entstehung des Reduktionsprod. Glycerin herbeiführt. — 3. Zerfall des Zuckers in Essigsäure und Äthylalkohol einerseits, Glycerin andererseits unter dem Einflusse verschiedener Salze. Diese dritte Form geht, wie die zweite, über die Stufe des Acetaldehyds, von dem aber dann je 2 Molekeln sich zu 1 Mol. A. und Essigsäure umwandeln, während gleichzeitig entsprechend der Menge des zuerst entstandenen Aldehyds 2 Mol. Glycerin auftreten. (Chem.-Ztg. 44. 9—11. 3/1. 18—20. 6/1. Berlin-Dahlem.) SPIEGEL.

Erich Toenniessen, *Über die chemische Beschaffenheit der Bakterienhüllen und über die Gewinnung der Eiweißsubstanzen aus dem Innern der Bakterienzelle*. Es ist bekannt, daß die Bakterienkapsel für die Virulenz der Bakterien von Bedeutung ist. Vf. erörtert die Frage, woraus die Substanz der Bakterienhülle besteht, und hat zu diesem Zwecke die chemische Zus. der Kapseln des FRIEDLÄNDERSchen Bacillus untersucht. Es wird ein Verf. beschrieben, nach dem sich die Hüllensubstanz als ein weißes Pulver gewinnen läßt. Dieses erwies sich als N-frei, und reduzierte FEHLINGSche Lsg. erst nach der Inversion. Mit Phenylhydrazin entstand ein Nd., der wahrscheinlich ein Gemisch zweier Osazone darstellt. Der F. des in W. gewaschenen und aus 60% A. umkrystallisierten Nd. liegt zwischen 180° und 190°. Kocht man die Gesamttrockensubstanz 3 Stdn. in 20-fach verdünnter HCl (D. 1,20) auf dem Rückflußkühler und bestimmt die reduzierende Substanz nach FEHLING, so erhält man 60% der Gesamttrockensubstanz an Kohlenhydrat (als Traubenzucker) berechnet. Weiterhin wird ein Vers. zur Gewinnung des Bakterieneiweißes mitgeteilt. Das Bakterieneiweiß erwies sich zum größten Teil

als Nucleoprotein. Der Zusammenhang zwischen Gallerthülle u. Virulenz ist wahrscheinlich ein indirekter, indem das Vorhandensein der Gallerthülle mit einer anderen Eigenschaft des Bakteriums, bezw. des Ektoplasmas kombiniert ist. Die letztere stellt die wesentliche Ursache der Virulenz dar. Sie besteht vermutlich in einer Fermentfestigkeit des Bakterieneiweißes gegenüber dem Blutplasma der empfänglichen Tierspezies und kann in ihrer Wrkg. durch die Gallerthülle irgendwie verstärkt werden. (Münch. med. Webschr. 66. 1412—13. 5/12. 1919. Erlangen, Mediz. Klinik.)

BORINSKI.

Pierre Thomas, *Ausnutzung der Amide durch die Hefe*. Bezüglich der Ausnutzung von Harnstoff-N und des Parallelismus mit derjenigen von Ammoniumcarbonat, der eine Umwandlung des Harnstoffs in NH_3 vor der Assimilation äußerst wahrscheinlich macht, werden die früher mitgeteilten Ergebnisse (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 312; C. 1901. II. 649) bei verschiedenen Hefen bestätigt. Bezüglich des *Acetamids* wurde eine geringe Ausnutzung jetzt auch bei Abwesenheit von NH_3 in Form des Acetats, eine erheblich größere aber bei dessen Ggw. festgestellt. *Propionamid* und *Butyramid* wirken nicht besser als Acetamid, *Formamid* erheblich besser, was auf seine besonders leichte Spaltbarkeit, vielleicht auch auf einen Gehalt an NH_3 schon in dem verwendeten Präparat zurückgeführt werden könnte. Fermente, die Amide hydrolysieren, werden in der Hefe nicht gebildet. — Zum Schlusse wird die Art, wie die Hefe ihr Eiweiß aufbauen dürfte, erörtert. (Ann. Inst. Pasteur 33. 777—806. Nov. 1919.)

SPIEGEL.

G. Hauser, *Experimenteller Beitrag zur Virulenzschwankung des Tuberkelbacillus*. Die Virulenz des Tuberkelbacillus (Typus humanus) schwankt in den einzelnen Tuberkulosefällen beim Menschen in den weitesten Grenzen. Stämme schwacher Virulenz können durch fortgesetzte Einführung von Tuberkelknötchen in die vordere Augenkammer des Kaninchens in kurzer Zeit den Durchschnittsgrad der Virulenz für das Kaninchenauge wieder erreichen. Bei akuter Miliartuberkulose kann die Virulenz der Tuberkelbacillen eine ungewöhnlich niedrige sein. Gerade in solchen Fällen findet wahrscheinlich die dichteste Durchsetzung der Lungen und anderer Organe mit Tuberkelknötchen statt, ähnlich wie auch bei der experimentellen Milzbrandsepsis die Milzbrandbacillen in allen Organen umso massenhafter zu finden sind, je weniger virulente Kulturen für die Impfung verwandt wurden. (Münch. med. Webschr. 66. 1398—99. 5/12. 1919. Erlangen, Patholog. Inst.)

BORINSKI.

E. Friedberger, *Eine neue Methode (Capillarsteigmethode) zur Trennung von Typhus und Coli nebst allgemeinen Untersuchungen über das capillare Steigvermögen der Bakterien im Filtrierpapier*. Vf. hat versucht, Bakterien aus Bakteriengemischen vermöge ihres verschieden großen Capillarsteigvermögens zu trennen. Tauchte er 1 cm breite, etwa 10 cm lange Streifen von Filtrierpapier in gleich konz. Aufschwemmungen von Typhus- und Colibakterien in physiologischer NaCl-Lsg. kurze Zeit (20 Sek.) gleich tief ein, wartete dann, bis die Fl. capillar aufgestiegen war, drückte diese Streifen nunmehr nebeneinander auf Endplatten und entfernte sie sofort wieder, so sah er nach Bebrütung, daß die Typhusbakterien höher gestiegen waren. Es ergab sich, daß in den unteren Teilen des Filtrierpapierstreifens fast nur Coli vorhanden war. Mit steigender Höhe traten die Colikeime immer mehr zurück, und nahmen die Typhuskeime zu. Die obersten Partien des Streifens waren keimfrei. Systematische Verss. ergaben folgendes: Jede Bakterienart hat unter sonst gleichen Bedingungen eine bestimmte Steighöhe, die für die einzelnen Arten annähernd konstant ist, aber für verschiedene Arten sehr große Differenzen aufweist. Sie ist um so konstanter, je schärfer begrenzt eine Bakterienart ist. Die Dichte der Bakterienaufschwemmung ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Steighöhe. Je längere Zeit der Filtrierpapierdocht in die Bakterienaufschwemmung eintaucht, um so höher steigt diese empor. Nach Unterbrechung

des Saugaktes findet nur noch kurze Zeit ein weiteres Hinaufwandern der Bakterien statt. Die Bakterien steigen nicht in den Zwischenräumen zwischen den Papierfasern, sondern an diesen selbst empor. Die Steighöhe ist bei einzelnen Filtrierpapiersorten des Handels verschieden. Die Beweglichkeit der Bakterien spielt beim Emporsteigen keine Rolle. Die stark bewegliche *Sarcina agilis* steigt z. B. ebenso wenig, wie die unbewegliche *Sarcina lutea*. Andererseits steigen bewegliche Arten, deren Beweglichkeit durch künstliche Einflüsse (ungünstige Nährböden) nahezu oder ganz aufgehoben ist, genau so hoch, wie die n. beweglichen Vertreter der betreffenden Art. Es wurde ferner beobachtet, daß mit einigen Ausnahmen die grampositiven Arten bedeutend stärker vom Filtrierpapier zurückgehalten werden, als die gramnegativen. Dieses Verhalten stimmt mit den in letzter Zeit gemachten Beobachtungen überein, daß zwischen den grampositiven und gramnegativen Bakterien weitgehende Unterschiede in der chemischen u. physikalischen Struktur bestehen. Die beschriebene Methode läßt sich in der Praxis verwenden, um aus Stuhl, Urin usw. die Typhusbacillen anzureichern. Werden zu einer Aufschwemmung eines ev. kleinerbsengroßen Stückes n. Kotes in 10 ccm physiologischer NaCl-Lsg. Typhusbacillen zugesetzt, so läßt sich mittels der Steigmethode mindestens noch $\frac{1}{100000}$ Öse leicht nachweisen. Drückt man den Papierstreifen, in dem die Mischung emporgestiegen ist, für kurze Zeit auf eine Endplatte, so findet man nach 24-stdg. Bebrütung in den oberen Teilen nur die Typhusbacillen. (Münch. med. Wchschr. 66. 1372—74. 28/11. Greifswald. Hygieneinst. der Univ.)

BORINSKI.

L. Heim, *Paratyphuskolonien*. Für die bakteriologische Diagnose des Paratyphus bilden die Züchtungsmerkmale ein wesentliches Hilfsmittel. Vf. gibt an der Hand von Photogrammen eine Beschreibung der Paratyphus B-Kolonien auf Gelatineplatten. (Münch. med. Wchschr. 66. 1399—1400. 5/12. 1919. Erlangen. Hygien-bakt. Inst.)

BORINSKI.

D. Gerhardt, *Über die diagnostische Bedeutung der Sarcine im Mageninhalt*. Die mitgeteilten Beobachtungen bestätigen die bisherige allgemeine Auffassung, daß das häufige V. von Sarcine im Mageninhalt regelmäßig auf Störung der Magenentleerung hinweist. Diese Störung braucht nicht jedesmal eine chronische auf organischer Pylorusstenose beruhende zu sein; sie kann auch bei akut entstandener und bald wieder vorübergehender Magenstauung auftreten. Anwesenheit oder Fehlen von freier Salzsäure schien auf die Ansiedelung der Sarcine ohne Einfluß. (Münch. med. Wchschr. 66. 1400—1. 5/12. 1919. Würzburg, Med. Klinik.)

BORINSKI.

A. Sartory, *Über einen neuen Pilz der Gattung Scopulariopsis, der bei einem Falle von Onychomycose isoliert wurde*. Die neue Art unterscheidet sich von den bisher beschriebenen (vgl. C. r. soc. de biologie 82. 808; C. 1919. III. 686) unter anderem dadurch, daß sie zwar Gelatine ziemlich schnell verflüssigt, aber Milch nicht zum Gerinnen bringt. Agar, Rinderserum, Stärkekleister werden nicht verflüssigt. U. Mk. ist sie leicht an ihrer schönen gelben Farbe zu erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 703—4. 20/10. [13/10.*] 1919.)

SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

L. Adler, *Über Lichtwirkungen auf überlebende glattmuskelige Organe*. Das sichtbare Licht hat auf die Bewegungen und den Tonus normaler glattmuskeliger Organe, auf Froschblasen, Froschmägen, Froschgefäße, Kaninchenaorta, Kaninchen- und Meerschweinchendarm, sowie Kaninchen- und Meerschweinchenuterus keinen Einfluß. Nach Vorbehandlung mit fluoreszierenden Stoffen zeigt sich jedoch eine starke Erregung, die auf eine direkte Muskelwrkg. zurückzuführen ist. Am Froschgefäßpräparat nach TRENDLENBURG läßt sich die sensibilisierende Wrkg. der fluoreszierenden Stoffe nicht demonstrieren, da deren Zusatz ein Ödem bewirkt.

Das ultraviolette Licht erregt den Froschmagen und die Froschblase, den Meerschweinchen- und Kaninchenuterus ohne vorhergehende Sensibilisierung. Normale Gefäße werden jedoch nicht beeinflusst. Kaninchen- und Meerschweinchendarm werden durch das ultraviolette Licht gelähmt, wahrscheinlich durch Schädigung des AUERBACHSchen Plexus und der parasymphatischen Nervenendigungen. Bei Zusatz fluoreszierender Stoffe wird die Wrkg. des ultravioletten Lichts nicht wesentlich verändert, jedoch erfolgt dann auch beim Darm Erregung. Ob die Gegenwart von O bei diesen Lichtwrkgg. notwendig ist, konnte nicht entschieden werden, da bei dessen Abwesenheit die Organe nicht überlebend gehalten werden können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 152—77. 12/11. 1910. Frankfurt a/M. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Albrecht Renner, *Über die langdauernde Ausscheidung der pulegenschweifigen Säure*. Das Na-Salz und das Mg-Salz der pulegenschweifigen Säure, $C_{10}H_{17}OSO_3H$ — zwei in W. l., mit Alkali leicht spaltbare Verb. — werden auf ihr biochemisches und pharmakologisches Verhalten untersucht. Nach intravenöser Injektion wss. Lsgg. dieser Salze, welche der letalen Pulegondosis 1,01—1,12 g entsprechen, zeigten sich keine merklichen Symptome, insbesondere fehlten die charakteristischen Vergiftungserscheinungen des Pulegons (kurz vorübergehende Erregung mit nachfolgender, andauernder Erschlaffung). Die pulegenschweifige Säure spaltet also in der Blutbahn kein Pulegon ab und besitzt in ungespaltenen Zustände keine nennenswerten pharmakologischen Wrkgg. Die unverändert ausgeschiedene Substanz läßt sich im Harn noch bis zum 12. Tage nach der Verabreichung nachweisen. Der Nachweis erfolgte durch Kochen mit Alkali, wobei das Pulegon abgespalten wurde. Zur quantitativen Best. wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ä. extrahiert, die ätherische Lsg. getrocknet und der Ä.-Rückstand gewogen. Der Hauptteil der injizierten Pulegonmenge (2,13 g) wurde während der ersten 40 Stdn. ausgeschieden. Im Verlauf des letzten Drittels des zweiten u. des ganzen dritten Tages wurden noch 0,39 g, d. h. 18% im Harn wiedergefunden, im Laufe des vierten Tages noch 1,8%. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 227 bis 229. 12/11. 1919. Göttingen, Pharm. Inst.) GUGGENHEIM.

S. Loewe, *Neue Beobachtungen über Herzfunktion und Digitaliswirkung*. Die Unters. der physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften des Herzens sind durch den Umstand sehr erschwert, daß das Herz einen Hohlmuskel darstellt. Vf. hat diese Schwierigkeiten dadurch überwunden, daß er ausgeschnittene Muskelstreifen aus den verschiedenen Teilen des Herzens als isolierte längsmuskuläre Gebilde in einer geeigneten Badflüssigkeit suspendierte u. ihre Funktion graphisch registrierte. Auf diese Weise konnte besonders ein Einblick in die Tonusfunktion gewonnen werden, da die tieferliegenden Teile der Kammermuskulatur als besonders arm an nervösen Gebilden betrachtet werden können. Als wesentlichstes Ergebnis der mit Hilfe dieser Methode vorgenommenen Unterss. konnte festgestellt werden, daß der Angriffspunkt der Digitalisglykoside nicht, wie bisher allgemein angenommen wird, im Herzmuskel selbst liegt. Es wird dies aus dem Fehlen jeglicher spezifischen Digitaliswrkg. am ganglienarmen Herzstreifen und aus der Begünstigung des nervösen Tonusreflexes durch Digitalis gefolgert. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1433—37. 25/12. 1919. Göttingen, Pharmakolog. Univ.-Inst.) BORINSKI.

Adolf Jarisch, *Über Diureschemmung durch Digitalis*. Es wurde beobachtet, daß in einem Falle die Diuresis durch therapeutische Digitalisgaben gehemmt, durch kleinste aber gefördert wurde. Als Ursache wird angenommen, daß infolge gesteigerter Erregbarkeit der Gefäße der Niere der Schwellenwert sowohl für die verengende als auch für die erweiternde Gefäßwrkg. der Digitalis herabgesetzt gewesen sei. Da die Erregbarkeitssteigerung die Gefäße einer beginnenden Schrumpfnere betraf, so ergibt sich aus der Beobachtung der Nachweis einer gesteigerten

Errogbarkeit der Nierengefäße im Anfangsstadium der Schrumpfniere. Für die Anwendung der Digitalis am Krankenbette ergibt sich daraus die Forderung, bei Schrumpfnieren mit der Dosierung vorsichtig zu sein. In einem Nachtrag wird über eine zweite ähnliche Beobachtung berichtet. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1235 bis 1238. 29/12. 1919. Graz, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Hermann Wieland und **Thomas Hildenbrand**, *Pharmakologische Untersuchungen über Gallensäuren. 1. Die Wirkung der Cholsäure auf das Frosherz.* Die Cholsäure schließt sich in ihrer Wrkg. auf das Frosherz eng an die Saponine an. Am isolierten Frosherzen wirkt sie ähnlich wie die Stoffe der Digitalisgruppe. Hohe Dosen verursachen augenblicklichen Herzstillstand, der durch Auswaschen bis zu einem gewissen Grade wieder rückgängig gemacht werden kann. Da Atropin ohne Einfluß auf die Herzwrg. ist, liegt keine Vaguswrg. zugrunde. Durch Mischung mit Blut wird die Wrkg. erheblich abgeschwächt. Einspritzung in den Lymphsack ruft keine schwere Vergiftung hervor. Die Abschwächung ist jedoch nicht nur auf eine Behinderung der Resorption zurückzuführen, da sie sich auch bei intravenöser Injektion zeigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 199 bis 213. 12/11. 1919. Würzburg, pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Schittenhelm, *Zur Proteinkörpertherapie.* Eine kritische Betrachtung der Proteinkörpertherapie. Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß keineswegs jeder Proteinkörper dieselbe Wrkg. hat. Die Wahl des jeweilig anzuwendenden Stoffes hängt von dem Einzelfall ab. Um Heilprozesse bei pathologischen Vorgängen durch lokale Leistungssteigerung anzuregen, ist eine genaue Auswahl der zu verwendenden Proteinsubstanzen notwendig. (Münch. med. Wchschr. 66. 1403 bis 1405. 5/12. 1919. Kiel, Med. Klinik.) BORINSKI.

P. Lindig, *Zur Caseintherapie.* Erwiderung auf die Ausführungen von MÜLLER. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 66. 1233; C. 1920. I. 137. (Münch. med. Wchschr. 66. 1443—44. 12/12. 1919. Freiburg i. Br. Univ.-Frauenklinik.) BORINSKI.

A. Paranjpe, *Vergleichende Versuche über die Resorptionsgeschwindigkeit von Digitalispräparaten aus den Lymphsäcken des Frosches.* Durch Ausspülung der durch eine Ligatur vom übrigen Körper abgeschnürten Schenkellymphsäcke des Frosches läßt sich nach Injektion von Digitalispräparaten in dieselben die Zeitdauer des Verweilens von herzwirksamen Giftresten durch biologische Prüfung der Spülfüssigkeit an Temporariaherzen verfolgen. Durch einen solchen qualitativen Nachweis kann man noch etwa 10% der injizierten wirksamen Grenzgaben als Giftrest nachweisen. Dabei zeigt sich, daß die Resorption der Glucoside mit Digitaliswrgk — Strophanthin, Digitoxin und die Gitalinfraktion der Digitalisblätter (Gitalin Boehringer), sowie die l. Tannoidverb. — im Vergleich z. B. zu Atropin, von dem sich schon nach 5 Min. kein Giftrest mehr findet, längere Zeit in Anspruch nimmt. Doch ist die Resorption von g-Strophanthin und Gitalin meist nach 30 Min. und immer nach 45 Min. als vollständig anzusehen. Das Digitoxin in alkoholischer Lsg. wird wesentlich langsamer aufgenommen. Im Gegensatz zu diesen Reinglucosiden beansprucht die Resorption des Infuses der Digitalisblätter und der alkoh. Rohextrakte eine bedeutend längere Zeit (1—2 Stdn.), was auf den verzögernden Einfluß der anwesenden Begleitsubstanzen zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 109—22. 12/11. 1919. Heidelberg, Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Lewin, *Über Vernonia Hildebrandtii.* Die am Fuße des Kilimandacharo lebenden Wanderrobbo stellen durch Abkochen von Wurzeln, Zweigen, Blättern und Blüten der Komposite Vernonia Hildebrandtii Vatke, von ihnen Ol abai genannt, einen Extrakt her, den sie als Pfeilgift zu Jagdzwecken gebrauchen. Zur chemischen Unters. wurden die gepulverten Stengeln, Blüten u. Blätter mit saurem A. ausgezogen, der A. verjagt, der zurückbleibende Extrakt alkal. gemacht u. mit

Ä. ausgeschüttelt. Der Ä. hinterläßt ca. 0,2% einer halbflüssigen, leicht verharzenden Substanz, von Coniin ähnlichem Geruch, unl. in W., in der Wärme emulgierbar. In HCl-haltigem W. etwas l.; ll. in A., die Substanz enthält N. Sie spaltet mit HCl keinen Zucker ab. In der sauren wss. Lsg. liefern Phosphormolybdänsäure und PtCl₄ einen reichlichen amorphen, AuCl₃ einen kristallisierten Nd, aus welchem nach Zerlegung mit H₂S das halbflüssige Alkaloid wiedergewonnen wurde. Beim Frosch wird durch subcutane Injektion (0,005—0,01 g) eine allmähliche, aber stetig sich vollziehende Minderung der Ventrikelkontraktion herbeigeführt, welche nicht der Digitaliswrg. entspricht. Es handelt sich um eine zentrale, toxische Vagusreizung. Mit der Herzwrg. verknüpft ist eine Funktionsminderung, welche ebenfalls zentralen Ursprungs ist. Die auftretenden Symptome erinnern an die Curarevergiftung. An Tauben bewirkt subcutane Injektion des wss. alkoh. Extraktes Erbrechen und kataleptische Zustände, die unter allgemeinen Lähmungserscheinungen je nach der Dosis innerhalb 1—3—6—8 Stdn. einen tödlichen Ausgang nehmen können. Auch an Kaninchen wird durch subcutane Injektion ein auf zentraler Lähmung beruhender narkotischer Zustand hervorgerufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 230—34. 12/11. 1919. Berlin. Pharm. Lab.)

GUGGENHEIM.

H. Floor, *Lokale Anästhesie durch Injektion von Anästhesin. solubile (Subcutin)*. Subcutin ist das wasserl. phenolsulfosaure Salz des Anästhesins, als 1%ig. gebrauchsfertige Lsg. Es ist im Gegensatz zu den anderen Anästhesinsalzen unbegrenzt haltbar und durch Aufkochen beliebig oft zu sterilisieren. Über günstige Erfahrungen mit Subcutin als lokales Anaestheticum wird berichtet. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1440. 25/12. 1919. Essen.)

BORINSKI.

Karl Bruhn, *Neuere Morgenrothsche Chininderivate in der Medizin*. Zusammenfassende Darst. der bisher im wesentlichen erprobten Anwendungen von *Fuzin*, *Eukupin* und *Eukupin basicum* unter Anführung der Literatur. (Therap. Monatsh. 33. 441—52. Dez. 1919. Rostock.)

SPIEGEL.

Levy-Lenz, *Meine Erfahrungen mit Silbersalvarsan*. Bericht über günstige Erfahrungen. Die Injektion nimmt Vf. in der Weise vor, daß er 0,1 g Silbersalvarsan in 3 cem W. löst u. diese Menge durch eine feine Kanüle mit dem üblichen Druck einspritzt. In 62 Fällen hat Vf. schädliche Einflüsse dieser Behandlungsart nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1440—41. 25/12. 1919. Berlin.)

BORINSKI.

J. Hoppe, *Über Silbersalvarsannatrium*. Vf. teilt Beobachtungen über die Ausscheidungsverhältnisse des As bei der Behandlung mit Silbersalvarsannatrium mit. Die Hälfte des eingeführten As wird bereits in den ersten 24 Stdn., die Hauptmengen, etwa $\frac{3}{4}$, innerhalb der ersten 4 Tage ausgeschieden. Im Kot ließ sich As innerhalb der ersten 3 Tage (nur qualitativ) nachweisen, von Ag enthielt nur der erste Kot ganz geringe Spuren. Es wird aller Wahrscheinlichkeit nach im Körper zurückbehalten. Die klinischen Erfolge scheinen günstig zu sein. (Münch. med. Wchschr. 66. 1376. 28/11. 1919. Uchtspringe, Landesheilaustalt.)

BORINSKI.

A. K. E. Schmidt, *Beitrag zur Untersuchung zentraler und peripherer Gefäßwirkungen am Frosche*. Es wird ein Froschpräparat verwendet, in welchem zwei Gefäßbezirke so getrennt sind, daß der eine das zentrale Nervensystem einschließt, während der andere vom Zentralnervensystem unabhängig ist. Bei der Prüfung der Purinkörper auf die Weite der Hautmuskelgefäße ergab sich, daß Kaffein, Theobromin, Xanthin, Hypoxanthin, Oxyxanthin u. Harnsäure die Vasomotorenzentren des Frosches im Sinne der Gefäßverengung erregen. Am peripheren vasomotorischen App. werden durch Kaffein die verengenden und die erweiternden Elemente beeinflußt, die erweiternden schon durch geringere Konz. als die verengenden; bei stärkeren Konz. überwiegt der verengende Effekt. Der periphere Angriffspunkt, an dem Kaffein gefäßverengend wirkt, wird rascher un-

empfindlicher als der Angriffspunkt seiner erweiternden Wrkg. Ob die Gefäße durch peripher angewandtes Kaffein verengt oder erweitert werden, ist demnach neben der Konz. des Coffeins auch von der seit Beginn der Durchströmung verflössenen Zeitdauer abhängig. Gefäßpräparate, deren Empfindlichkeit der vaso-konstringierenden Wrkg. des Kaffeins gegenüber abgenommen hat, reagieren auf Adrenalin noch in u. Weise mit Gefäßverengung. Die Angriffspunkte des Kaffeins und Adrenalins dürften deshalb verschieden sein. Bei peripherer Applikation von Theobromin, Xanthin, Hypoxanthin, Harnsäure und Hydroxyxanthin wurde ein Überwiegen der Gefäßweiterung festgestellt. Bei Guanin erwies sich der gefäßverengende Effekt als stärker. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 137—51. 12/11. 1919. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Fritz Rörig, *Behandlung der Coliinfektion der Harnwege mit Mutaflor*. Vf. hat eine Anzahl Fälle von Colipyelitis u. Colicystitis mit Mutaflor behandelt und berichtet über sehr günstige Erfahrungen. (Münch. med. Wchschr. 66. 1442—43. 12/12. 1919. Bad Wildungen.) BORINSKI.

Marchadier und Goujon, *Giftigkeit der Kakaoschalen*. Die bei der Schokoladenfabrikation abfallenden Kakaoschalen enthalten je nach Herkunft, Sorte, Grad der Röstung der Kakaobohnen 0,33—0,90% Alkaloide, hiervon 0,18—0,26% Kaffein und 0,66—0,70% Theobromin und sind als Futtermittel nur mit Vorsicht verwendbar; 7 mit 1,5 kg Kakaoschalen (mit 0,66% Theobromin, 0,18% Kaffein) an 4 Tagen gefütterte Stuten gingen an typischer Kaffeevergiftung ein. Die Schalen werden ferner zur Gewinnung von Theobromin, von in der Zuckerwarenindustrie und zur Herst. von Kaffee- und Malzkaffeersatz verwendeten Extrakten und zur Herst. eines alkalibeständigen Farbstoffs benutzt; die hiernach verbleibenden Rückstände sind als Futtermittel wertlos. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 20. 209—16. 1/10. 1919. Laboratoire municipale agréé du Mans.) MANZ.

G. Joachimoglu, *Morphinvergiftung und Scheintod*. Es wird auf Grund von Beobachtungen, die bei einzelnen Vergiftungsfällen durch Morphin gemacht wurden, darauf hingewiesen, daß das Fehlen der Atmung, der Herztätigkeit und der Reflex bei einer akuten Morphinvergiftung (dasselbe gilt auch für die Narkotica der Fettreihe) keineswegs den Tod bedeutet. Es gelingt in solchen Fällen durch Anregung des Atemzentrums mit Hautreizen und Atropin in großen Dosen, einen günstigen Verlauf der Vergiftung herbeizuführen. Der Arzt ist in solchen Fällen verpflichtet, die therapeutischen Maßnahmen lange fortzusetzen und erst, wenn diese erfolglos bleiben, den Eintritt des Todes anzunehmen. (Dtsch. med. Wchschr. 45. 1413—14. 18/12. 1919. Berlin, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

H. Strube, *Schwerer Collaps bei einem jugendlichen Patienten nach subcutaner Injektion von Asthmolysin*. Nach subcutaner Injektion von 1 cem Asthmolysin trat bei einem 23jährigen Kranken ein schwerer Collaps ein. Die auslösende Ursache des Collapses ist wohl im Nebennierenextrakt zu suchen. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1213. 22/12. 1919. Berlin.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

A. Koepfen, *Über die gegenwärtigen Kriegsknochenkrankungen*. Fälle der unter dem Einflusse der mangelhaften Ernährung aufgetretenen Knochenkrankungen zeigten im Röntgenbilde bei männlichen und jugendlichen Personen mehr die Erscheinungen der Rachitis, bei weiblichen in mittlerem und höherem Alter diejenigen der Osteomalacie. Eine dritte Gruppe scheinen die bei jungen Mädchen beobachteten starken Knochenschmerzhaftigkeiten mit Oedemen zu bilden. Für die Therapie hat sich Darreichung von P und Ca als nützlich ergeben, von ersterem in einer Emulsion mit Maudelmilch an Stelle des nicht beschaffbaren Leber-

trans. (Zentralblatt f. inn. Med. 40. 961—73. 27/12. 1919. Gladbeck, St. Barbara-Hospital.)

Walter Frei, *Zur Pharmakologie der motorischen Darmfunktion*. Bericht über eine Anzahl von F. Thommen ausgeführter Unterss. über die Physiologie und Pharmakologie der Darmbewegungen einiger Haustiere bei Verwendung einer Anzahl der gebräuchlichsten Darmmittel. Verwendet wurden Arekolin, hydrobromicum, Morphin, Opiumtinktur, A., Natriumbicarbonat, NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ und Kombinationen dieser Substanzen. (Dtsch. tierärztl. Webschr. 27. 567—70. 13/12. 1919. Zürich, Veterinär patholog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Felix Beach, *Der Schließmuskel des Ductus choledochus in funktioneller Beziehung*. In Verss. am Meerschweinchen zeigte es sich, daß der Sphincter des Ductus choledochus einer mehrfachen Beeinflussung zugänglich ist. Füllung des Magens wirkt schließend, Entleerung öffnend. Papaverin u. Scopolamin bewirken ebenfalls Öffnung, Morphin Schließung des Schließmuskels. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 178—98. 12/11. Wien. Physiol. Inst. der Hochschule f. Bodenkultur.)

GUGGENHEIM.

R. Siebeck, *Über den Chloraustausch zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Lösung*. Im Blute gesunder und kranker Menschen ist das Cl in dem konstanten Verhältnis von etwa 1:2 auf die roten Blutkörperchen und das Serum verteilt. Dieses Verhältnis bleibt auch bei reduziertem Cl-Gehalt im Serum, wie bei krankhaften Störungen des W. und Salzwechsels unverändert. Ersetzt man den größten Teil des Serums durch Cl-freie Lsgg. (Na₂SO₄, Rohrzucker), so tritt aus den Blutkörperchen Cl in die Lsg. über. In Na₂SO₄ ist nach 4 Stdn. ein Ausgleich eingetreten, so daß nun wieder der Cl-Gehalt der Zellen zu dem der Lsg. im ursprünglichen Verhältnis 1:2 steht. In den osmotischen Verss. nehmen die roten Blutkörperchen um $\frac{1}{3}$ zu, wenn die umgebende Lsg. auf die Hälfte verd., der osmotische Druck also zur Hälfte reduziert wird. Wären die roten Blutkörperchen ideal osmotische Zellen, so müßte das Vol. der Lsg. sich verdoppeln. Es wird nicht entschieden, auf welchen Umstand die etwas zu geringe Volumzunahme zurückzuführen ist. Der Cl-Austausch zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Lsg. ist nicht nur vom Druckgefälle, sondern auch von der Zus. der Lsg. abhängig. Die Durchlässigkeit der Grenzschicht ist mit Na₂SO₄-Lsg. (mit etwas Serum) viel größer, als in der Rohrzuckerlsg. (mit etwas Serum). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 85. 214—26. 12/11. 1919. Heidelberg. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

A. Strubell, *Über die spezifische Therapie und Prophylaxe der Tuberkulose*. III. Prophylaktische Mitteilung. (II. Mitteilung vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 40. 833; C. 1920. I. 49.) Wenn die Wrkgg. des Schutzes durch die antigenhaltige Milch aufhören oder dieser Schutz ausgesetzt werden muß, so ist Immunisierung mit Tuberkulosevaccinen ins Auge zu fassen. Hierbei soll an Stelle des MARAGLIANOSchen Impfstiches nur subcutane oder intracutane Injektion verwendet werden, an Stelle seines Vaccins die aufgeschlossene Vaccine (die vom Vf. aus Masttuberkelbacillen nach besonderem Verf. erhaltene ist unter dem Namen *Tubar* geschützt) oder zum mindesten von der fiebermachenden L-Komponente nach DRYCKE und MUCH befreite. Unrichtig ist die Bemessung der Anfangsdosis nach der Stärke der Intracutanreaktion, zu empfehlen Beginn mit kleinster Gabe und Aufsteigen bis zur höchsten noch vertragenen unter sorglicher Beobachtung. So wurde bei Verwendung von MTbR eine ganze Anzahl guter Heilungen und gelungener prophylaktischer Kuren bei Gefährdeten, auch sehr günstige Beeinflussung mittelschwerer Fälle (Stadium II), in einem erheblichen Prozentsatz auch noch im Stadium III festgestellt. Die geringen Erfahrungen des Vfs. mit isolierter Injektion von Fett-

partialantigenen sind negativer Art. (Zentralblatt f. inn. Med. 41. 1—11. 3/1. Sächs. Tierärztl. Hochschule, Abt. f. Vaccinotherapie.) SPIEGEL.

Witt, *Der Rauschbrand der Schafe und seine Bekämpfung*. Vf. berichtet über das häufige V. von Rauschbrand in Schafbeständen. Die bakteriologische Unters. hat häufig versagt, wenn auf Grund des Sektionsbefundes mit Sicherheit Rauschbrand diagnostiziert wurde. Vf. gibt Hinweise zur Bekämpfung der Krankheit u. empfiehlt vor allem die Anwendung des fl. Impfstoffs des Instituts Dr. SCHREIBER, Landsberg. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 27. 579—82. 20/12. 1919.) BORINSKI.

Werner Schultz, W. Charlton und G. Hatziwassiliu, *Zur Typhustherapie*. Vf. wenden für die Behandlung des Typhus mit Antigen des Eigenserum des Patienten an, welches dem Kontakt mit einer Suspension von abgetöteten Typhusbacillen bei Brutschranktemp. ausgesetzt war. Das Präparat wurde folgendermaßen hergestellt: Den Kranken wurde mittels Venenpunktion Blut entnommen, dasselbe sofort nach der Gerinnung scharf zentrifugiert, und das Serum in frischem Zustande weiterverarbeitet. Vorher wurden in 1 ccm steriler physiologischer Kochsalzlg. 4 mg (= 2 Ösen) 48stdg. Typhusbacillenkultur verrieben und die Bacillen 2 Stdn. lang bei 60° abgetötet. Dann wurde auf Sterilität geprüft. Zu der Mischung wurden 5 ccm frisches Menschenserum hinzugefügt, und das Gemenge noch eine Stde. im Brutschrank bei 37° u. dann weitere 18 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Dann wurde zweimal mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. lang scharf zentrifugiert, der klare Abguß abpipettiert und intravenös angewandt. Fünf mit diesem Präparat behandelte Typhusranke wurden geheilt. (Berl. klin. Wchschr. 56. 1226—31. 29/12. 1919. Charlottenburg, II. innere Abt. des Krankenh. Charlottenburg-Westend u. städt. Untersuch.-Amt.) BORINSKI.

Theodor Zlocisti, *Fleckfiebertherapie*. Die chemo- und serotherapeutischen Verss. zur Beeinflussung der Krankheitsursache, über die auf Grund des Schrifttums u. eigener Erfahrungen zusammenfassend berichtet wird, haben keine wesentlichen Erfolge gezeitigt, so daß im wesentlichen symptomatische Behandlung übrig bleibt, über die Vf. in ähnlicher Weise berichtet. (Therap. Monatsh. 33. 463—74. Dez. 1919. Konstantinopel, Deutsches Rotes Kreuz-Lazarett.) SPIEGEL.

A. Guillaume, *Die Abweichungen der chemischen Zusammensetzung der Kuhmilch*. Es wird eine Übersicht der bekannten Einflüsse physiologischer u. pathologischer Natur auf die chemische Zus., insbesondere den Fettgehalt der Milch, gegeben. (Bull. Sciences Pharmacol. 26. 358—63. August-September 1919. Laboratoire régional de chimie IIIe Région.) MANZ.

F. Bibliographie.

Busch, M., *Die Katalyse in ihrer gegenwärtigen Bedeutung*. Erlangen 1918. 4. 27 SS.

Ergebnisse der Physiologie. Herausgegeben von L. Asher und K. Spiro. Jahrgang 17. Wiesbaden 1919. gr. 8. X u. 642 SS. mit 1 Tafel u. 2 Figuren. Mark 40.

Inhalt: Biberfeld, J., *Ergebnisse der experimentellen Toxikologie*. Teil 2: Organische Substanzen. A: Alkaloide. — Fürth, O. v., *Kolloidchemie des Muskels u. ihre Beziehungen zu den Problemen der Kontraktion u. der Starre* (mit 1 Tafel). — Henning, H., *Physiologie u. Psychologie des Geruchs*.

Eecke, C. van, *Exploitation industrielle de la Tourbe*. Paris 1918. 8. 370 pg. av. 163 figures. (Fr. 12,50.)

Exner, F., *Vorlesungen über die physikalischen Grundlagen der Naturwissenschaften*. Wien 1919. gr. 8. XIV u. 714 SS. mit Figuren. Mark 28.