

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 9.

3. März.

(Wiss. Tell.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Hayduck, *Professor Dr. Paul Wittelshöfer* †. (Dtsch. Essigind. 24. 1. 2/1. — C. 1920. I. 189.) RAMMSTEDT.

C. Harries, *Emil Fischers wissenschaftliche Arbeiten. Zusammenfassende, kurze Darstellung der Hauptarbeiten des großen Forschers.* (Naturwissenschaften 7. 843 bis 860. 14/11. 1919. Berlin-Grünwald.) PFLÜCKE.

A. v. Weinberg, *Emil Fischers Tätigkeit während des Krieges.* Darst. der vielseitigen, fruchtbaren Tätigkeit des Forschers während der Kriegszeit. (Naturwissenschaften 7. 868—73. 14/11. 1919. Frankfurt a. M.) PFLÜCKE.

Karl Scheel, *Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt.* Bericht über die Tätigkeit im Jahre 1918. (Naturwissenschaften 7. 997—1002. 26/12. 1919. Berlin-Dahlem.) JUNG.

Paul Diergart, *Bausteine zu einer Etymologie chemischer Ausdrücke. I.* Der Vf. gibt aus seiner Sammlung der *etymologischen Herleitung chemischer Ausdrücke* eine Auswahl, um die Teilnahme der Chemiker an dieser Frage zu wecken. (Chem.-Ztg. 44. 49—50. 15/1. Bonn.) JUNG.

W. Voigt, *Strukturtheorie und Kohäsionserscheinungen.* Es werden einige zum Teil ältere, zum Teil neue experimentelle Daten u. theoretische Betrachtungen zusammengestellt, die die quantitativen Verhältnisse bei Kohäsionserscheinungen betreffen, u. die geeignet erscheinen, die Probleme, die sich hier für die theoretische Verwendung der Krystallstruktur bieten, schärfer zu umreißen. Es werden Krystallschiebung und Transaktion, Spaltbarkeit und Zerreißfestigkeit in Betracht gezogen. Die Verss. werden an Steinsalzkrystallen vorgenommen. (Ann. der Physik [4] 60. 638—72. 9/12. [29/7.] 1919.) BYK.

Frank W. Dodd, *Das unbegrenzte Atom.* Vf. verweist auf seine frühere Veröffentlichung (Engineering 99. 311. 11/3. 1910) hierüber, die bereits alle die wesentlichen Punkte der neuen Theorie, die mit dem Namen EINSTEIN verknüpft ist, enthält. Vf. hat damals ausgeführt, daß ein sog. Atom wahrscheinlich ein bewegtes System ohne Grenzen ist, daß alle sog. Atome alle anderen einschließen, daß Licht u. strahlende Wärme usw. tatsächlich außerhalb liegende Teile der M.M. sind, von denen sie nach der bisherigen Annahme ausgehen sollten, und daß das ganze Universum etwas Unteilbares ist und als solches betrachtet werden muß. Vf. schließt weiter, daß, wenn kein Atom ein in sich abgeschlossenes Ganzes bildet, auch die At.-Geww. die relativen Eigenschaften der Elemente in keiner Beziehung darstellen können mit Ausnahme der Wrkg. der Schwerkraft; es müssen sich aber für jedes sog. Atom eines Elementes Zahlen finden lassen, die größer als das At.-Gew. und proportional der M. der sog. Atome sind. Vf. glaubt, für die Mehrzahl der Elemente solche Zahlen gefunden zu haben. Die näheren Ausführungen hierzu vgl. Original. (Engineering 108. 649. 14/11. [8/11.] 1919. Birmingham.) RÜHLE.

Eduard Michel, *Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Komplexverbindungen.* Fortschrittsbericht über die Veröffentlichungen vom 1. Juli 1916 bis Ende Februar 1919 nach folgender Einteilung: Krystalle als Molekülverb. und über die Rolle des Krystallwassers, Konstitution und Stabilität von Komplexverb., Konstitution und optische Aktivität, Komplexe mit Amminen und verwandten Verb.,

Komplexe mit Halogenverbh., Polysäuren, Komplexe mit organischen Verbh. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 15. 53—88. 1/10. 1919.) PFLÜCKE.

H. Baerwald, *Kurve der Atomvolumina*. (Vgl. Naturwissenschaften 7. 694; C. 1919. III. 802.) Vf. bemerkt, daß der in der vorangehenden Mitteilung ausgesprochene Gedanke bereits früher von St. MEYER (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa. 124) ausgesprochen worden ist. (Naturwissenschaften 7. 994. 19/12. [3/11.] 1919. Darmstadt.) BYK.

E. H. Büchner und J. Kalf, *von Weimarns Theorie des kolloidalen Zustandes*. Als wesentliches Resultat der Forschung auf dem Gebiete der Kolloide in den letzten Jahren kann man hinstellen, daß gar nicht zwischen kolloidalen und kristallinen Stoffen zu unterscheiden ist, sondern zwischen dem kolloidalen und dem kristallinen Zustand, den jede Substanz je nach den Bedingungen mehr oder weniger leicht annehmen kann. Die Bedingungen, unter denen der kolloidale Zustand eintritt, hat besonders WEIMARN untersucht und seine Unters. in dem Buche: „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ zusammengefaßt. Als theoretische Grundlage dient WEIMARN dabei ein Gesetz, das er dasjenige der übereinstimmenden Zustände bei Krystallisationsprozessen nennt. Die Vf. beschäftigen sich hier hauptsächlich mit der theoretischen u. experimentellen Kritik dieses von WEIMARN aufgestellten Gesetzes. WEIMARN hat besonders mit  $BaSO_4$  experimentiert und an diesem Salze die Bedingungen für den Übergang in den kolloidalen Zustand festgestellt. WEIMARN selbst formuliert sein Gesetz folgendermaßen: In übereinstimmenden Zuständen ist die mittlere Größe der Krystalle, die die feste Phase bilden, für alle Stoffe gleich groß, in übereinstimmenden Zuständen ist das mittlere Gewicht der Krystalle gleich, in übereinstimmenden Zuständen ist die mittlere Zahl der Moleküle, aus denen die einzelnen Krystalle bestehen, die gleiche. Vf. bemängeln zunächst, daß in den einzelnen Teilgesetzen unter übereinstimmenden Zuständen nicht das Gleiche verstanden wird. WEIMARN stellt eine Formel auf, die darauf hinauskommt, daß die Form des Nd. durch das Vielfache bedingt ist, um das die anwesende Stoffmenge die Menge übertrifft, die sich in dem gegebenen Volumen lösen kann. Man kann dies die spezifische Übersättigung nennen. Als bequemste Methode, einen Stoff in den kolloidalen Zustand zu bringen, haben Vf. bei ihren experimentellen Unters. die von WEIMARN angegebene benutzt, daß man die eine Lsg., welche die kolloidal zu fällende Substanz in Lsg. enthält, z. B.  $BaCl_2$ , in die andere Lsg., welche das Fällungsmittel (etwa  $Na_2SO_4$ ) enthält, in Tropfenform einbringt. Der Tropfen überzieht sich dabei mit einer durchsichtigen Haut der kolloidalen Substanz. Nach der Fällung geht dann allmählich der kolloidale Zustand in den grobkristallinen über. In ähnlicher Weise haben Vf.  $CaSO_4$  aus  $CaJ_2$  und  $(NH_4)_2SO_4$  dargestellt,  $BaF_2$  aus  $BaJ_2$  und  $NH_4F$ ,  $(COO)_2Ba$  aus  $(COONH_4)_2$  und  $BaBr_2$ ,  $(COO)_2Ca$  aus  $(COONH_4)_2$  u.  $CaJ_2$ ,  $MnCO_3$  aus  $MnSO_4$  und  $Na_2CO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  aus  $BaBr_2$  und  $HNO_3$ . Bei allen diesen Salzkombinationen ergeben sich vollständig durchsichtige Tropfen, die längere Zeit als solche bestehen bleiben. Die Werte der Nd.-Koeffizienten in diesen Fällen stehen im flagranten Gegensatz zu den Forderungen der Theorie von WEIMARN. Ebenso wenig stimmen hiermit die Resultate, die Vf. an einer anderen aus  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ,  $PbJ_2$  bestehenden Gruppe von Ndd. erhalten haben. Eine dritte Gruppe  $PbSO_4$ ,  $PbBr_2$ ,  $Ag_2SO_4$ ,  $KClO_3$ ,  $AgNO_3$  ließ sich nicht in Form klarer Gele herstellen. Die Abweichungen von der Formel von WEIMARN sind so groß, daß diese alle Bedeutung verliert. Natürlich ist die Konz. der Lsg. für die Form des Nd. von Bedeutung, aber die Beziehung zwischen beiden ist jedenfalls nicht so einfach, wie WEIMARN annimmt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 145—55. 28/6. 1919. Amsterdam, Anorg.-Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

A. Smits, G. L. C. La Bastide und Th. de Crauw, *Über die Erscheinung der*

*anodischen Polarisation. II.* (Vgl. SMITS, LA BASTIDE u. VAN DEN ANDEL, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1253; C. 1920. I. 142.) Das Potential von Ni durchläuft nach Polarisation in einer Lsg. von NiSO<sub>4</sub> ein Minimum. Um der Erscheinung näher nachzugehen, haben Vf. sie photographisch aufgenommen, wobei das Metall in eine Lsg. von NiCl<sub>2</sub> tauchte. Dabei kam das Minimum ebenfalls sehr deutlich zum Vorschein. Die Erscheinung verläuft viel schneller als bei Anwendung von NiSO<sub>4</sub>, u. zwar infolge der positiv katalytischen Wrkg. der Cl-Ionen. Dann wurde die Ni-Lsg. in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre einige Zeit mit bei niedriger Temp. dargestelltem, feinverteiltem Ni erhitzt, wobei die Erscheinung vollständig verschwindet. Man kann das Spiegelbild der Erscheinung erwarten, wenn man das Fe in einer Ferro-Ferri-Salzlsg. zur Kathode macht. Die so zu erwartende Erscheinung der kathodischen Polarisation besteht darin, daß das Potential des Fe bei Stromunterbrechung nach kathodischer Polarisation ein Maximum durchlaufen soll. Die photographische Aufnahme des Potentialverlaufes in diesem Falle scheint die Voraussage zu bestätigen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 141—44. 28/6. [27/6.] 1919. Amsterdam, Lab. f. allg. u. anorg. Chem. d. Univ.) BYK.

**Rudolf Ladenburg**, *Die Elektronenanordnung in den Elementen der großen Perioden.* (Vgl. W. KOSSEL, Naturwissenschaften 7. 339; C. 1919. III. 83.) Die Elektronenanordnung von KOSSEL gibt bis zum Sc sehr befriedigende Resultate. Für Elemente mit höherem Atomgewichte aber muß sie durch eine andere ersetzt werden, da sie eine bestimmte vorherrschende Wertigkeit voraussetzt, während die Elemente vom Ti bis zum Zn u. vom Zr bis zum Cd eine ganze Anzahl fließender, ineinander übergender Wertigkeiten besitzen und auch die Maximalvalenz, soweit von einer solchen die Rede sein kann, von Element zu Element nicht ansteigt, sondern konstant bleibt. Parallel mit dieser Änderung der chemischen Eigenschaften treten hier besondere physikalische Eigenschaften auf, nämlich beim Magnetismus der Elemente und der Farbe der elementaren Ionen. Beide Eigenschaften beziehen sich auf Zustände, in denen die leicht abtrennbaren äußersten Valenzelektronen bereits abgegeben sind. Dieselben Elemente, die die kleinen Werte der Atomvolumina besitzen u. paramagnetisch sind, bilden gefärbte positiv geladene Ionen, und zwar sowohl in den fl. Lsgg. wie in den gefärbten Gläsern und Edelsteinen. Vf. gibt, um die Sonderstellung der genannten Reihen von Elementen zu berücksichtigen, allen Elementen vom Ti bis Zn, sowie von Y bis Cd mit Ausnahme von Cu und von Ag je die gleiche Elektronenzahl 2 der Außenschale des Atoms. Dadurch wird erreicht, daß der gemeinsame metallische Charakter der Mehrzahl dieser Elemente und die Tatsache zum Ausdruck kommen, daß sie mindestens zweiwertig positiv in ihren heteropolaren Verbb. wirken. Die scharfen Maxima der Atomvolumina der Alkalimetalle fordern, daß regelmäßig bei ihnen, aber auch erst dort eine neue Elektronenschale beginnt, sicherlich nicht bei den Elementen Cu, Ag, Au, deren Atomvolumina in der Nähe der Minima liegen und sich von den Nachbar-elementen kaum unterscheiden. Die neu hinzutretenden Elektronen der Elemente Ti, V, Cr usw. müssen zwar ins Innere der äußersten Schale wandern, sollen aber eine Zwischenschale zwischen den beiden bisher äußersten Schalen bilden, indem sie sich an den chemischen Rkk. ähnlich wie die Elektronen der äußersten Schale beteiligen können, übrigens aber mehr Bewegungsfreiheit besitzen als diese und auch einzeln abtrennbar sein sollen. Dadurch kommt zugleich die wechselnde Valenz dieser Elemente zum Ausdruck. Bei Zn, sowie entsprechend beim Cd, wobei Elektronenzahl dieser Zwischenschale bereits auf 10 angewachsen ist, soll eine ähnliche stabile Anordnung wie beim Edelgas erreicht sein, so daß aus der Zwischenschale keine Elektronen im Austausch mit anderen Atomen abgegeben werden können. Von Ga bezw. In ab treten die neue Elektronen gerade

wie in den kleinen Perioden wieder in die Außenringschalen, die in den betreffenden Edelgasen (Kr und Xe) wieder auf die Zahl von 8 Elektronen kommen. Die angenommenen Zwischenschalen tragen gleichzeitig zum Verständnis der Beziehung zwischen der Farbe der Ionen und dem periodischen System bei. Dabei wird angenommen, daß die Elektronen der Zwischenschale, solange sie unvollständig ist, d. h. weniger als 10 Elektronen besitzt, durch die im sichtbaren Licht enthaltene Energie leichter verschleubar sind, also nach der BOHR'schen Vorstellung über Emission u. Absorption unter Aufnahme der betreffenden Energie auf eine Quantenbahn größerer Energie springen. Absorption im Ultraviolett müßte dann von den Elektronen anderer vollständiger Schalen herrühren. Wenn zwischen der im Sichtbaren liegenden Farbe der Ionen und ihren wechselnden Valenzbestätigungen Analogien behauptet werden, insofern beide auf der geringeren Bindungsfestigkeit der Elektronen der unvollkommenen Zwischenschale beruhen sollen, so ist eine vollständige Übereinstimmung beider Eigenschaften nicht zu erwarten. Der Zusammenhang zwischen Färbung und Verb.-B. entsteht durch die Energiewerte, deren es einerseits zum Vorgang der Lichtabsorption, andererseits zur B. einer anderen Verbindungsstufe bedarf. Diese Energiewerte stehen zueinander in ähnlicher Beziehung wie das Resonanzpotential und die Ionisierungsspannung bei den Linienspektren der Metalle. Doch kommen zweifellos auch gefärbte Verbb. ohne Zwischenschale vor, bei denen also die Elektronen durch andere Einflüsse leicht beweglich geworden sind. Die Übereinstimmung der Ionenfarbe und des Paramagnetismus im periodischen System führt zu der Annahme, daß die Elektronen der Zwischenschale auch für diesen verantwortlich zu machen sind, wenn wir den Vorgang selbst auch heute noch nicht kennen. Noch weniger kann man darüber aussagen, wodurch die Elektronen der ferromagnetischen Metalle ausgezeichnet sind. Die Elektronenanordnung des Vfs. bringt diese Eigenschaft garnicht zum Ausdruck. Sie stellt nur einen ersten Vers. dar und bedarf vielfach der Verfeinerung u. Verbesserung. Vf. bespricht im einzelnen die bekannten Tatsachen über Farbe der Ionen vom Standpunkte seiner Auffassung aus. (Naturwissenschaften 8. 5—11. 2/1. Breslau.)

BYK.

William Cudmore Mc Cullagh Lewis, *Studien über Katalyse*. Teil XI. *Das Le Chatelier-Braun'sche Prinzip vom Standpunkt der Strahlungshypothese aus betrachtet*. (Teil X: Journ. Chem. Soc. London 115. 182; C. 1919. III. 472.) Aus den Unterschieden der Strahlungsdichten bei zwei benachbarten Temp. der verschwindenden und entstehenden Stoffe eines Gleichgewichts ergeben sich Folgerungen, die im Einklang stehen mit dem Satz von LE CHATLIER-BRAUN. Die *Strahlungshypothese* führt also hinsichtlich der *Verschiebung eines Gleichgewichts* durch Änderung der Temp. zu demselben Ergebnis wie die Thermodynamik, ohne in ihrem Ansatz irgendwelche thermodynamischen Voraussetzungen zu benutzen. (Journ. Chem. Soc. London 115. 710—12. Juni [29/5.] 1919. Liverpool, Univ. MUSEPRATT Lab. of Physical and Elektrochem.)

FRANZ.

W. Wien, *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome und der Dämpfung der Spektrallinien*. I. Die Messung der Leuchtdauer der in den Kanalstrahlen bewegten Atome ist ausführbar, wenn es sich vermeiden läßt, daß sie durch Zusammenstöße mit ruhenden Molekülen immer wieder neu zum Leuchten erregt werden. Kann man die Kanalstrahlen aus einem Raum hohen Druckes in einen solchen von niedrigem Druck, wo die Lichterregung durch Zusammenstöße nicht mehr in Betracht kommt, übertreten lassen, so müssen die fliegenden Atome auf ihrer Bahn allmählich ihre Lichtenergie verlieren u. zu leuchten aufhören. Aus der Intensitätsabnahme des von diesen Kanalstrahlen ausgesandten Lichtes in Verb. mit der Geschwindigkeit muß sich die Dämpfung der Lichtschwingungen berechnen lassen. Durch die GAEDESche Diffusionspumpe war es möglich, die besprochenen Be-

dingungen zu erfüllen. Als Vorpumpe für die zehn benutzten Diffusionspumpen diente eine rotierende Hg-Luftpumpe, während als Vorpumpe für die letztere eine Kapselpumpe verwendet wurde. Bei einem Spalt von 0,1 mm Breite zum Durchlaß der Kanalstrahlen ging der Druck im Beobachtungsraum auf 0,0004 bei 4000 Volt Spannung zurück, so daß dann der Druck im Beobachtungsraum unter einem Prozent des Druckes im Entladungsraum lag. Bei diesem Spalt war jedoch der Kanalstrahl für manche Beobachtungen zu lichtschwach, so daß dann der breitere Spalt von 0,25 mm angewendet werden mußte. Wenn ein Kanalstrahl aus dem Spalt in den stark verd. Raum eintritt, nimmt seine Helligkeit schnell ab. Die in den Raum niedrigen Druckes eintretenden Atome klingen schnell ab. Der Druck des Hg-Dampfes wurde durch Eintauchen eines Teils der zu den Pumpen und dem Manometer führenden Leitungen in feste  $\text{CO}_2$  verringert. Eine vollständige Beseitigung gelang nicht, obwohl die Röhre, sobald die Kühlung fortgenommen war, mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt wurde. Die stärkeren Hg-Linien erscheinen auf den Spektrogrammen manchmal kaum angedeutet, manchmal stärker, nur selten gar nicht. Die Aufgabe besteht darin, quantitativ zu bestimmen, wie die Intensität des von den allmählich abklingenden Atomen ausgesandten Lichtes abnimmt. Diese Messung ist für die einzelnen Spektrallinien einzeln vorzunehmen um festzustellen, wie die Dämpfung der lichtaussendenden Atome von der Wellenlänge abhängt. Die Schwierigkeit liegt in der geringen Lichtstärke des Strahles. Es mußte daher vor allem auf die Lichtstärke der spektroskopischen Anordnung Bedacht genommen werden. Es wurde ein Quarzspektrograph vom Öffnungsverhältnis 1:5 benutzt. Er hat besonders den Vorteil der geringen Absorption, die bei Flintgläsern namentlich im Blau beträchtlich ist. Durch eine achromatische Linse wurde der Strahl am Ort des Spaltes abgebildet u. so ein Bild des Strahles für jede Spektrallinie erhalten. Die Ermittlung des Intensitätsabfalls aus den photographischen Schwärzungen hat den Nachteil, daß diese dem Abfall der Lichtintensität entsprechend sehr stark abnehmen, so daß sie teils größer, teils kleiner sind als die Normalschwärzung. Vf. zog deshalb eine Methode vor, bei der man von der Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Schwärzung und Intensität unabhängig ist. Die Ausmessung des Schwärzungsabfalls geschah mit dem HARTMANNschen Mikrophotometer. Bei der endgültigen Versuchsanordnung tritt der Kanalstrahl aus einer Messingröhre, die in der Richtung des Spaltes zwei Ausschnitte hat, die mit ebenen Quarzplatten verschlossen sind. Hierdurch wird die Abbildung des Kanalstrahls schon verbessert. Um jedoch alle unnötigen Lichtverluste zu vermeiden, wird der Kanalstrahl selbst als Spalt benutzt und der Kollimator so nahe an die Röhre geschoben, daß der Kanalstrahl sich im Brennpunkt der Kollimatorlinse befindet. Der Spalt mit dem Absorptionstrog wird hinter der Kanalstrahlenröhre so aufgestellt, daß das Spaltbild durch eine achromatische Linse am Ort des Kanalstrahles abgebildet wird. Auf der photographischen Platte erscheint dann für jede Spektrallinie ein Bild des Kanalstrahles und daneben ein Bild des Spaltes. Um die von der Vergleichslichtquelle erzeugten Spektrallinien mit denen der Kanalstrahlen vergleichen zu können und auf die Abnahme der Lichtintensitäten zu schließen, muß zunächst eine Anzahl von Prüfungen der Apparatur vorgenommen werden. Z. B. muß ohne Trog die Schwärzung auf der ganzen Länge der Spektrallinien gleich groß sein. Die Auswertung der Schwärzungskurven macht Vf. von den besonderen Eigenschaften einer photographischen Platte unabhängig. Der Verlauf des Schwärzungsabfalls in den verschiedenen Spektrallinien wird charakterisiert, besonders der Hg-Linien in den verschiedenen Kanalstrahlen. *Wasserstoff*: In den Abklingungszeiten der einzelnen Linien  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$  u.  $\text{H}_\gamma$  bestehen keine merklichen Unterschiede. Auch ist die Dämpfungskonstante von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen unabhängig. Der absol. Wert

per Dämpfungskonstante stimmt bei  $H_\alpha$  sehr nahe mit dem aus der Elektronentheorie berechneten Werte überein, daher nicht bei  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ . Denn die Elektronentheorie liefert für die einzelnen Linien verschiedene Dämpfungskonstanten. Außer H boten Aussichten für die Best. der Abklingungskonstante nur solche Gase, die in den Kanalstrahlen merkliche Dopplerverschiebungen zeigen, wie  $O_2$ . Die Ergebnisse bei  $O_2$  waren denen bei  $H_2$  sehr ähnlich. Der Schwärzungsabfall ist hier an fast allen gemessenen Linien 464,8, 442, 437, 419, 407, 395 der gleiche. Nur bei 375 tritt ein steilerer Abfall ein. Die Dämpfungskonstante ergibt sich ebenfalls sehr nahe gleich derjenigen der H-Linien, nämlich zu  $6,55 \cdot 10^7 \text{ Sek}^{-1}$ . Vf. erörtert auch die Beziehung seiner Resultate zu einer von BOHR gegebenen Theorie (Dän. Akad. d. Wissensch. 8. IV. 1. Teil I u. II) der Ausstrahlung. (Ann. der Physik [4] 60. 597—637. 9/12. [18/6.] 1919. Würzburg, Physikal. Inst. der Univ.) BYK.

**Karl W. Rosenmund**, *Katalyse*. Fortschrittsbericht über die Veröffentlichungen der Jahre 1914—1918 folgender Einteilung: Theorie der katalytischen Erscheinungen und Oxydationskatalysen, Reduktionskatalyse, Kondensationskatalyse, Patente etc. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. 15. 41—52. 1/10. 1919.) PFLÜCKE.

## B. Anorganische Chemie.

**Francis Lawry Usher** und **Ramavenkatasubbier Venkateswaran**, *Das Potential einer Stickstoffelektrode*. In der Zelle  $\frac{1}{10}$ -n.  $HgCl$  |  $\frac{1}{100}$ -n.  $KCl$  |  $\frac{1}{100}$ -n.  $NaN_3$  |  $N_2Pt$  erweist sich die N-Elektrode bei  $30^\circ$  zu etwa 0,4 Volt negativ gegen  $HgCl$ ; hiernach ist es unmöglich, daß N umkehrbar  $N_3^-$ -Ionen gibt. Da der N während der Elektrolyse elektromotorisch aktiv ist, ist es wahrscheinlich, daß er im Augenblick des Freiwerdens in einer vom gewöhnlichen N verschiedenen, aber sehr schnell in diesen übergehenden Form vorliegt. Vers., einen Pt-Draht in Azidlg. anodisch zu polarisieren, ergaben Potentiale der N-Elektrode, die mit der angewandten Spannung zunahm, außerdem aber von der Stromdichte abhingen, u. zwar nahm die Geschwindigkeit der Potentialsteigerung mit wachsender Stromdichte ab. Die Elektrode ist also, auch wenn N lebhaft entwickelt wird, ungesättigt, was nur so erklärt werden kann, daß aus  $N_3^-$  eine schnell verschwindende aktive Form des Stickstoffs entsteht (vgl. BROWNE, LUNDELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 435; C. 1909. I. 1688). Setzt man die Bildungsgeschwindigkeit des aktiven N proportional zur Stromdichte und die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional zur Konz., die durch das Potential bestimmt wird, so läßt sich der Zusammenhang zwischen Stromdichte und EMK. in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten berechnen. (Journ. Chem. Soc. London 115. 613—18. Juni [3/3.] 1919. Bangalore, Indien, Central College.) FRANZ.

**Rudolf Ernst**, *Die Stickstoffspaltung*. Der Vf. bespricht die Unterss. RUTHERFORDS (Philos. Magazine [6] 37. 537; C. 1919. III. 481), die zur Hypothese des Zerfalls von N in  $3He + 2H$  geführt haben. RUTHERFORD folgert sie aus dem abnormen Verhalten des Stickstoffs beim Durchgang von  $\alpha$ -Strahlen, wobei Scintillationen auftreten, deren Reichweite denen des H entspricht. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 22. 186—88. 15/12. 1919. Wien.) JUNG.

**Cecil H. Desch**, *Die Erstarrung von Metallen aus dem flüssigen Zustande*. In dem vorliegenden vorläufigen Berichte werden die Form der Krystallkörner, ihr schaumiges Gefüge, sowie die Erstarrung von Fll., die ein zellenartiges Gefüge zeigen, erörtert. Es zeigte sich, daß die Oberflächenspannung von großer Bedeutung für die Form der Krystalle in einem erstarrenden Metalle ist, u. daß die Krystallkörner die Neigung haben, die Gestalt von Schaumzellen anzunehmen. Wenngleich diese Feststellung mit der Hypothese, daß solche Zellen auch tatsächlich gebildet werden, übereinstimmt, so ist sie doch keineswegs dafür beweisend, da sie gleichzeitig

auch der Annahme der Erstarrung der Metalle von einem Kerne aus nicht widerspricht, wobei die Oberflächenspannung im Zusammenwirken mit der die Krystallkohäsion bedingenden Kraft die Oberflächengrenzen der Krystalle bildet. Die Unterss. über diese Zellbildungen haben dargetan, daß örtliche Unterschiede der Temp., die die Theorie erfordert, auch tatsächlich bestehen, daß diese aber im Widerspruche zu den Angaben verschiedener Autoren für die Erstarrung der üblichen Metallmassen ohne Bedeutung sind. Ihre Einw. auf die Erstarrung dünner Schichten Metalls bleibt noch zu betrachten übrig. (Engineering 108. 612—15. 7/11. [11/9.] 1919. Glasgow, Royal Technical College.) RÜHLE.

P. A. van der Harst, *Beobachtungen über die Spektren von Zinn, Blei, Antimon und Wismut im Magnetfeld*. An 35 Sn-, 23 Pb-, 27 Sb-, 16 Bi-Linien wird der ZEEMANsche Effekt gemessen. Eine Beziehung zwischen der Aufspaltung und den Seriengesetzen der Linien wurde nicht gefunden. Die Aufspaltungen lagen regelmäßig verteilt zwischen dem 1- und dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen der n. Aufspaltung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 170—82. 28/6. 1919.) BYK.

J. E. Stead, *Die ternären Legierungen von Zinn-Antimon-Arsen*. Nach kurzer Wiedergabe einer früheren Veröffentlichung (Journ. Soc. Chem. Ind. 16. 200. C. 97. I. 1177) über Sn-Sb-, Sn-As- und Sn-P-Legierungen erörtert Vf. an Hand von zahlreichen Abbildungen die Verhältnisse bei den ternären Legierungen Sn-Sb-As. Die beste Krystallisation wurde erreicht bei einem Gehalt an Sn von 70—85%, Sb 18—25%, As 4—5%. Die Legierung Sn 70%, Sb 25%, As 5% zeigte als Punkt der beginnenden Krystallisation 440°, eine Verzögerung der Abkühlung trat bei 320—325° ein, und die Erstarrung der eutektischen Mischung geschah bei 244,9°. Der gleiche E. der eutektischen Mischung wurde auch bei den anderen, ähnlich zusammengesetzten Sn-Sb-As-Legierungen beobachtet; da er praktisch mit dem der Sn-Sb-Legierungen zusammenfällt, war anzunehmen, daß alle diese eutektischen Mischungen gleich zusammengesetzt und frei von As sind; dies konnte bestätigt werden. Die Krystallform ist abhängig von der Zus. der Legierung; man kann kubische Formen, rhombische Platten und sphärische Formen unterscheiden. Während eine Legierung mit 73% Sn, 25% Sb und 2% As kubische Krystalle der Zus. 56,5% Sn, 39,5% Sb und 4,0% As gab, entstanden bei einer Legierung mit 72,5% Sn, 25,0% Sb und 2,5% As bereits sphärisch gekrümmte Krystalle der Zus. 50,7% Sn, 43,0% Sb, 6,3% As. Andererseits gingen die bei den Legierungen mit 95,0 und 91,0% Sn, und entsprechend 0 und 4,0% Sb und je 5,0% As gebildeten rhombischen Platten bei den Legierungen mit 86,5 und 85,0% Sn, u. entsprechend 8,5 u. 10% Sb und je 5,0% As in sphärische Krystalle über. Am interessantesten ist die Legierung mit 85% Sn, 14,35% Sb und 1,65% As, die in den obersten zuerst erstarrten Schichten sphärische Krystalle von höchstem As-Gehalte zeigt; dann folgen kleine sphärische Formen mit weniger As, dann kubische Krystalle und schließlich die erstarrte eutektische Mischung. Wegen der weiteren Ausführungen ist das Original einzusehen.

Im Anschlusse werden einige zusammenfassende Bemerkungen von L. J. Spencer über gebogene Krystalle in Mineralien gegeben. (Engineering 108. 663—67. 14/11. [24/9.\*] 1919.) RÜHLE.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Gaubert, *Über die Mineralien des Sandsteins von Segalas (Tunis)*. Der sehr zerreibliche, feinkörnige, durch Kalkstein, etwas Ton und Limonit verkittete Sandstein, aus dem man wiederholt Gold zu gewinnen versucht hat, ist ausgezeichnet durch einen großen Gehalt an schweren und harten Mineralien und durch die Ggw. von elementaren Metallen. Da die Mineralkörnchen sehr klein

sind, höchstens  $\frac{1}{8}$  mm lang, so können sie nur durch schwere Fl. getronnt werden. Folgende Mineralien wurden festgestellt und untersucht: Quarz, Zirkon, Kassiterit, Rutil, Turmalin, Granat, Glimmer, Hornblende, Spinell, Limonit, Hämatit, Ilmenit, Magnetit, Kupfer, Silber. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 33—38. [14/2. 1918.\*].)

BISTEB.

**Bertram Blount** und **James Harry Sequeira**, „Blue John“ und andere Formen des Fluorits. Blue John, eine blaue Flußspatvarietät von Castleton (Derbyshire), zeigt in seiner Zus.:  $\text{CaF}_2$ , 99,69%,  $\text{Al}_2(\text{Fe}_2)\text{O}_3$ , 0,048%,  $\text{MgO}$ , 0,006%, S (Spuren), P 0,09%, kaum merkbare Abweichungen von der weißen Form desselben Lagers. Da Mn in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist, liegt die Vermutung nahe, daß die Farbe wohl durch organische Farbstoffe tierischen Ursprungs verursacht sein dürfte. Es wurde deshalb feingepulverter blauer Flußspat nach Extraktion mit Chlf. u. Toluol, die 0,11, bezw. 0,04% eines Öles lösten, verbrannt, wobei 0,046% C gefunden wurden, so daß die Menge der organischen Beimengung nur sehr klein sein kann. Der verbrannte Flußspat war farblos. Die eingeschlossenen Gase sind dieselben, die man auch sonst in dekrepitierenden Mineralien findet. Verss. mit Radium- und X-Strahlen, gegen welche sich die verschiedenen Flußspatvarietäten wie Glas verhalten, ergaben, daß die Färbungen der Flußspate nicht durch radioaktive Wrkgg. entstehen. (Journ. Chem. Soc. London 115. 705—9. Juni [7/4.] 1919. Westminster, S. W. 1, 76, York Street.)

FRANZ.

**A. Lacroix**, Das Pyritlager in der Kontaktzone des Granits von Chizeuil (Departement Saône und Loire) und seine metamorphen Gesteine. Das große Granitmassiv von Luzy ist südöstlich von Bourbon-Lancy im Kontakt mit Quarziten. Westlich des Dorfes Chizeuil steht ein ehemals abgebautes, aus Limonit bestehendes Eisenerzlager zu Tage an, das den Eisernen Hut des jetzt ausgebeuteten Pyritlagers bildet. Der Pyrit findet sich als Imprägnation im Quarzit, in Gesellschaft von Erubescit, Chalcopyrit und Panabas, die zum Teil in Covellit umgewandelt sind. In einem der Schächte ist ein auffälliges Gestein gefunden worden, bestehend aus Pyrit, den diesen begleitenden genannten Sulfiden, Pyrophyllit, Kaolinit, Andalusit, Diaspor Corindon, Rutil und Svanbergit, in sehr wechselnden Verhältnissen. Die Mineralien, die, bis auf den Pyrit, Covellit und Svanbergit, milchig weiß gefärbt sind und daher dem Gestein ein sehr ungewöhnliches Aussehen verleihen, werden einzeln eingehend beschrieben. Besonders interessant ist das V. des klaren gelben Svanbergits, der bisher nur bei Hörsjöberg in Wermland und bei Westana in Scanie (Schweden) gefunden war. Die kristallographischen und opt. Konstanten werden angegeben, die chemische Analyse konnte nur qualitativ durchgeführt werden. Der Svanbergit von Chizeuil ist, wie der schwedische, ein Strontiumsulphosphat mit Ca-Gehalt. — Das Gestein ist durch Metamorphose des Tonchiefers entstanden infolge Kontakts mit dem Granit, und die Entstehung des Pyrits hat gleichzeitig mit dem Metamorphosierungsvorgange stattgefunden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 14—21. [10/1. 1918.\*].)

BISTEB.

**A. Gerke**, Der Toneisensteinbergbau bei Czenstochau. Vf. bespricht die polnischen Eisenerzlagerstätten und ihre wirtschaftliche Bedeutung, insbesondere den Czenstochauer Toneisensteinbergbau: Verbreitung der Erzablagerung, stratigraphische Verhältnisse, tektonische Verhältnisse, das Deckgebirge und die erzführenden Schichten und schließlich die Erze selbst, deren Ausbildung sehr mannigfaltig ist. Die knollenförmigen Erze sind rund oder eiförmig; ihre Abmessung ist sehr verschieden; die Dicke schwankt zwischen 5 und 15 cm. Der Eisengehalt beläuft sich auf 16—38%, der Kalkgehalt auf 3—5%, der Glühverlust auf etwa 28% und der Rückstand auf 9—23%. Die bankförmigen Erze enthalten 8—36% Fe; der Glühverlust beträgt 15—31%, der Rückstand 7—47%. Aus Erzschieften stammen des Erz weist etwa 27—35% Fe und 12—39% Rückstände, Roherz aus Erzlager



14–45% Fe und 11–44% Rückstände auf. Der Eisengehalt bei den Erzbänken schwankt nur unerheblich; er ist im Durchschnitt auf 25–32% zu veranschlagen. Mn und P sind nur in geringen Mengen, Cu und S nur in Spuren vorhanden. Vf. verbreitet sich dann weiterhin über den Bergbaubetrieb (allgemeine Verhältnisse der Gruben, die Voraussetzung für die Bauwürdigkeit der Erze, den Tagebau- u. Tiefbaubetrieb, der Betrieb über Tage, Arbeiterverhältnisse) und macht schließlich Vorschläge zur Abänderung des Betriebs (mechanische Abraumgewinnung im Tagebau-, Schrämmaschinen im Tiefbaubetrieb). (Glückauf 55. 977–85. 13/12. 997 bis 1005. 20/12. 1017–22. 27/12. 1919. Neuweißstein.) ROSENTHAL.

Geo H. Ashley, Schwefel in der Kohle vom geologischen Standpunkt. Der Anthrazit von Rhode Island enthält weniger als 0,1% S, gewisse Kohlen Colorados 0,2% S in der Trockensubstanz, während bituminöse Kohlen selten unter, meistens über 0,4% S enthalten. Vf. bespricht mit Hinweis auf die Arbeiten von PARR (vgl. Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2041; C. 1920. II. 306) kurz die verschiedenen Formen des S in der Kohle u. eingehender 5 verschiedene Formen des Pyrits, die in Kohlen beobachtet worden sind. Anschließend daran wird die mögliche Entstehungsweise dieser verschiedenen Pyritformen kurz erörtert. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2074–79. Sept. 1919.) DITZ.

### D. Organische Chemie.

Walter Mason und Richard Vernon Wheeler, Die Ausbreitung der Flamme in Gemischen von Acetylen und Luft. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 115. 81; C. 1919. III. 213.) Die Geschwindigkeit der gleichförmigen Flammenausbreitung in Acetylen-Luftgemischen (vgl. HAWARD, SASTRY, Journ. Chem. Soc. London 111. 841; C. 1918. I. 818) wurde mittels Filmaufnahmen in horizontalen, verschieden weiten Röhren gemessen, die zwecks Vermeidung einer Explosionswelle nicht viel länger als 150 cm lang sein sollen. Die untere Grenze der Entflammbarkeit liegt bei 2,7% Acetylen, die obere ist wegen der exothermischen Zers. des Acetylens unbestimmt. In der folgenden Übersicht findet man die größten, an Gemischen mit 9,5% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, erhaltenen Geschwindigkeiten, neben die die größten Geschwindigkeiten im Methan-Luftgemisch mit 9,5% CH<sub>4</sub> gesetzt sind:

Röhrendurchmesser in mm . . . . .	25	50	90
Geschwindigkeit in cm . . . . .	285 (67)	315 (93)	335 (105).

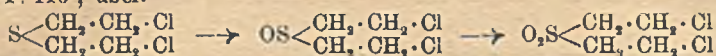
Von den übrigen Ergebnissen seien die folgenden mitgeteilt, wobei in der obersten Zeile die % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, in der ersten Spalte die Röhrendurchmesser in mm stehen, während die Geschwindigkeiten in cm/sec. ausgedrückt sind:

	2,75	3,45	6,10	7,00	10,35	10,55	13,25	15,10	15,30	16,00	18,20
12,5	—	25	158	—	260	—	115	70	—	60	—
25	—	41	172	—	278	—	145	78	—	68	—
50	—	60	205	—	304	—	175	85	—	72	60
90	40	—	—	265	—	320	220	—	84	—	70.

Die Lichtbilder zeigen Schwingungen der Flamme, die mit den Schwingungszahlen der Grundtöne der benutzten Röhren übereinstimmen. (Journ. Chem. Soc. London 115. 578–87. Juni. [8/5.] 1919. Eskmeals, Cumberland.) FRANZ.

P. Spica, Über Dichlordiäthylsulfid. Diese von den Deutschen im Kriege zur Füllung von Gasgranaten in Mischung mit l. flüchtigen Substanzen, Bzl. oder Chlorbenzol benutzte Verb. hat nach seiner ersten Anwendung auf dem Schlachtfelde bei Ypern den Namen Yprit erhalten. Farblose, schwach nach Knoblauch riechende Fl. D.<sup>15</sup> 1,275, Kp. 215–217° unter Zers. und Entw. von HCl-Gas, Kp.<sub>200–250</sub> 180 bis 185°, in Kältegemisch zu langen weißen, seidenglänzenden Nadeln, F. 10–11° erstarrend. Swl. in W., l. in den üblichen organischen Solvenzien. Lsgg. in W. und A. schwach sauer. Beim Kochen mit W. zerfällt sie in HCl und Thiodiäthylkol.

Wird energisch von Oxydationsmitteln angegriffen. Perhydrol in Eg. führt zunächst in *Dichlordiäthylsulfoxyd*, F. 50—52°, dann in das zugehörige *Dichlordiäthylsulfon*, F. 110°, über.



Die Dämpfe des Sulfids wirken auf Haut und Schleimhäute stark reizend und blasenziehend, das nicht flüchtige Sulfon ist ohne solche Wrkg., während das Sulf-oxyd in feiner Verteilung mit den Dämpfen seiner Lösungsmittel vor allem auf Auge und Haut einwirkt. — Zum Nachweis des Yprits dienen folgende Rkk.:  $\text{KMnO}_4$  wird entfärbt,  $\beta$ -Naphthol wird in alkoh. Lsg. getrübt, KJ führt in unl. *Djoddiäthylsulfid*, farblose Krystalle, über, Natriumplatinjodidpapier wird über Purpurrot schließlich blau gefärbt. Der Schwefelanteil läßt sich leicht durch Jodstärkepapier, der Chloranteil mit Kongorotpapier durch Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 55° nachweisen. Leitet man yprithaltige Luft durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so trübt sich die Fl. im Sinne obiger Gleichung, leitet man durch  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg., so fällt weißes *Diäthylendisulfid* aus. (Boll. Chim. Farm. 58. 361—63. 30/9. 1919. [10/12. 1918.] Bologna.) GRIMME.

Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil XI. *Das Vorkommen von 1,3-Addition an die normale Form*. (Teil X.: Journ. Chem. Soc. London 103. 1752; C. 1914. I. 129.) Während der cis-labile  $\beta$ -Methylglutaconsäureester in normaler Weise Brom oder Cyanessigester in 1,2-Stellung addiert, konnte eine derartige Addition an den stabilen normalen Ester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(-) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(-) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , die in 1,3-Stellung erfolgen müßte, bisher nicht bewirkt werden. Es hat sich nun herausgestellt, daß unter geeigneten Bedingungen, allerdings nur in geringer Ausbeute, durch Anlagerung von Cyanessigester an den stabilen Ester  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methylbutan- $\alpha, \beta, \delta$ -tricarbonsäureäthylester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , erhalten werden kann, dessen Konstitution durch Hydrolyse zu  $\gamma$ -Methylbutan- $\alpha, \beta, \delta$ -tricarbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (HOPE, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 99. 762; C. 1911. I. 1746) bewiesen wird, und dessen B. die Konstitution der normalen Form des Esters beweist. Durch mehrjährige Einw. von Licht wird der cis-labile Ester zum Teil in die normale Form verwandelt.

Experimentelles.  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methylbutan- $\alpha, \beta, \delta$ -tricarbonsäureäthylester,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ , aus 42 g normalem  $\beta$ -Methylglutaconsäureäthylester und Natriumcyanessigester (94 g Ester und 9,7 g Na in 110 g A.) bei 36-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in 6% Ausbeute, farblose zähe Fl.,  $\text{Kp.}_{760}$  212°, wird bei 2-stdg. Stehen in dem gleichen Volumen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und darauffolgendem Zusatz von W. und 5-stdg. Kochen zu  $\gamma$ -Methylbutan- $\alpha, \beta, \delta$ -tricarbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_6$ , Krystalle aus konz.  $\text{HCl}$ , F. 154°, hydrolysiert. (Journ. Chem. Soc. London 115. 679—86. Juni [3/6.] 1919. South Kensington, The Imperial College of Science and Technology.) FRANZ.

Hans Murschhauser, *Über die Einwirkung von Carbonaten der alkalischen Erden auf Traubenzucker*. III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 99. 190; C. 1920. I. 203.) Wie Calciumcarbonat, wirken auch die Carbonate von Sr, Ba und Mg auf Dextroselsg. beim Kochen unter allmählicher Abnahme der Rechtsdrehung bis zu deren Verschwinden und selbst bis zum Übergang in schwache Linksdrehung bei gleichzeitiger Verringerung des Reduktionsvermögens ein. Die Wrkg. ist am stärksten beim Carbonat des Mg, dann folgen, zeitlich differierend, die anderen. Wird nur die Wrkg. der in W. gel. Anteile in Betracht gezogen, so steht wieder an erster Stelle das Carbonat von Mg, und folgen dann Sr, Ca und Ba in dieser Reihenfolge. Diese erwies sich als teilweise bedingt durch Ggw. l. und alkal. reagierender Fremdstoffe in den benutzten Präparaten, so daß sich allgemein sagen läßt, daß die Intensität oder die Geschwindigkeit der Umwandlung von der Menge

der OH-Ionen abhängt. (Biochem. Ztschr. 101. 74—81. 29/12. [1/10.] 1919. Düsseldorf, Akad. Klinik f. Kinderheilkunde.) SPIEGEL.

**B. Oddo**, *Über die Cellulose und die Nitrocellulosen. Absorptionsvermögen für Gase und Konstitution.* Vf. gibt zunächst einen Überblick über unsere bisherigen Kenntnisse über die Konstitution und die Molekulargröße der Cellulose. Die bisherigen Unterss. über die Acetylierung der Cellulose sind nicht ohne weiteres verwertbar. Reine Cellulose reagiert auch bei wochenlangem Stehen bei 60—65° nicht mit Essigsäureanhydrid. Unter Bedingungen, unter denen die Cellulose sicher unverändert ist, ist es also nicht möglich, eine Acetylcellulose zu erhalten. Vf. will daher versuchen, mit milderer Mitteln Einblick in die Struktur der Cellulose zu erhalten. Zunächst hat Vf. die Einw. einiger trockener gasförmiger Säuren und Anhydride, sowie eines gasförmigen Elements bei gewöhnlicher Temp. auf Cellulose und auf Nitrocellulosen untersucht. Die Unters., die in einem besonderen, im Original beschriebenen App. ausgeführt wurde, hat ergeben, daß die Cellulose in der Tat befähigt ist, gasförmige Prodd. saurer Natur, wie trockenes Chlorwasserstoffgas, in ganz bestimmten Verhältnissen zu fixieren. Dies Verhältnis entspricht aber nicht einem Mol. Säure auf ein einfaches Mol. Cellulose, sondern auf das vierfache Mol., also auf C<sub>24</sub>. Von den anderen Gasen scheint nur Ammoniak ein ähnliches Verhältnis inne zu halten. Man kann aber für alle Gase gewisse Beziehungen ableiten, wie die Löslichkeit des Gases in W. und das Absorptionsvermögen. Wenn man von der chemischen Bindung absieht, und das Gas nur nach Volumen bemißt, so wird dasselbe um so mehr absorbiert, je größer seine Löslichkeit in W. ist. Die untersuchten Gase nehmen hiernach folgende Reihenfolge ein: NH<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, O, N, CH<sub>4</sub>, H. Die Cellulose zeigt in ihrem Absorptionsvermögen gewisse Analogien mit der Kohle, hat aber in mancher Hinsicht einen abweichenden Charakter. Wenn man Kohle, die ein bestimmtes Gas absorbiert hat, in ein anderes Gas bringt, verliert sie einen Teil des ersteren Gases, um einen Teil des anderen zu absorbieren, ohne daß eine chemische Rk. stattfindet, falls die Gase untereinander indifferent sind. Ähnlich verhält sich die Cellulose, aber während CO<sub>2</sub>, z. B. NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> verdrängt, verdrängt es HCl, im Gegensatz zum Verhalten der Kohle, nicht. HCl muß daher chemisch an die Cellulose gebunden sein, vielleicht in Form einer Oxoniumverb.: O, HCl oder durch Anlagerung an eine aldehydische Gruppe: —CH:O + HCl = —CH(OH)Cl. Von Nitrocellulose und besonders von *Hendecanitrocellulose*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>11</sub>(OH) und *Decanitrocellulose*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, wird HCl zuerst sehr begierig absorbiert; nach einiger Zeit entwickeln sich rote Dämpfe, und das entstehende Prod. enthält, auch nach längerem Aufbewahren im Vakuum, ionisierbares Chlor. Näheres über diese Rk. konnte noch nicht festgestellt werden. (Gazz. chim. ital. 49. II. 127 bis 139. 10/11. [Sept.] 1919. Pavia, Inst. f. allem. Chemie d. Univ.) POSNER.

**B. Oddo**, *Über eine Nitroacetylcellulose.* Über eine Nitroacetylcellulose findet sich in der Literatur bisher nur eine genauere Angabe von BERL und SMITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1837; Journ. Chem. Soc. London 27. 534; C. 1908. II. 299 u. 686). Vf. hat durch Behandeln von Kollodiumwolle (11,68% N) mit Essigsäureanhydrid erst bei gewöhnlicher Temp. und dann durch Kochen unter Entw. von Stickoxyd ein Prod. erhalten, das nach der Analyse eine *Tetraacetyl-octonitrocellulose*, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(OCO·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wäre, nach den Mol.-Gew.-Bestst. aber bei niedrigen Konz. der Formel C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(OCO·CH<sub>3</sub>), und erst bei hohen Konz. der vierfachen Formel entsprechen würde. Strohgelbe, leicht pulverisierbare Substanz, unl. in Essigester, Eg., Aceton und Pyridin, swl. in A. und Ä., unl. in Bzl., Lg. und PaC. Wird von A + Ä. gelatiniert und in geringer Menge gelöst. Weißes Pulver aus Eg. + W. Schrumpft bei 175° zusammen und zers. sich unter Gasentw. bei 184,5°. Verbrennt an der Luft heftig mit orange-gelber Flamme, l. in

konz. Laugen in der Kälte, in verd. beim Erwärmen, l. in konz.  $H_2SO_4$ . Färbt sich beim Befeuchten mit verd.  $H_2SO_4$  und Jodjodkalium schön gelb. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. (Gazz. chim. ital. 49. II. 140—45. 10/11. [Sept.] 1919. Pavia, Inst. f. allgemeine Chemie d. Univ.)

POSNER.

**Giuseppe Sturniolo und Giacomo Bellinzoni, Über Diphenylcyanarsin.** Diphenylcyanarsin,  $(C_6H_5)_2As \cdot CN$ , aus A. monokline, farblose Prismen, F.  $35^\circ$ , nach Knoblauch und bitteren Mandeln riechend, swl. in W., l. in A., Bzl., Chlf., Ä. u. Lg. Nießenerregend. Liefert beim Erhitzen mit wss. oder alkoh. KOH, auch nur mit W. *Diphenylarsinoxyd*,  $[(C_6H_5)_2As]_2O$ , F.  $92-93^\circ$ . Entsteht auch durch Dest. mit Wasserdampf oder durch Dest. bei 100 mm Druck, wobei es im Kolben zurückbleibt. Swl. in W., l. in Ä., Chlf., Lg. und A., aus letzterem schwer in kleinsten Nadelchen krystallisierend. Bei der Dest. entweicht HCN. Erwärmt man Diphenylcyanarsin auf dem Wasserbade mit konz.  $HNO_3$  oder 2%ig.  $H_2O_2$ , oder läßt in der Kälte mit Bromwasser stehen, so entsteht *Diphenylarsinsäure*,  $(C_6H_5)_2As \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ ,

weiße Nadeln aus W., F.  $172^\circ$ . Letztere Rk. tritt auch durch einfaches Stehenlassen des Arsins in Lsg. ein, so daß die Lsgg. schlecht haltbar sind. Die Alkalisalze der Diphenylarsinsäure sind l., das Fe-Salz bildet ein feines, weißes Pulver, welches sich beim Erhitzen zers. (Boll. Chim. Farm. 58. 409—10. 30/10. [Febr.] 1919. Bologna, Lab. von Prof. SPICA.)

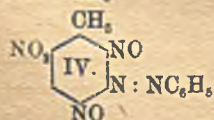
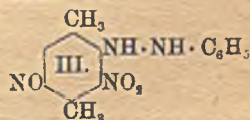
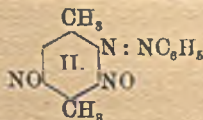
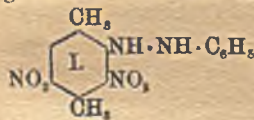
GRIMME.

**Erich Krause und Maria Schmitz, Bleitriaryl, eine Parallele zum Triphenylmethyl** (vgl. GRÜTTNER, KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1416; C. 1916. II. 311). Die *Einw. von Plumbochlorid auf Organomagnesiumverb.* führt auch in der aromatischen Reihe zu „ungesättigten“ Bleiverbb., von denen als erste *Tri-p-xylylblei* rein dargestellt werden konnte. — Die Umsetzung von *Plumbochlorid* mit *Phenylmagnesiumbromid* führt nach PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1126; C. 1904. I. 1257) unter Abscheidung von Pb glatt zum Tetraphenylblei; trägt man  $PbCl_2$  unter stärkerer Kühlung in mit Ä. sehr verd.  $C_6H_5MgBr$  ein, so hält die der Bleiabscheidung vorangehende Gelbbraunfärbung länger an, und man erhält statt reinen Bleitetraaryls ein schwach grünlichgelbes Krystallpulver mit deutlichem Gehalt an ungesättigter Verb. *p-Tolylmagnesiumbromid* gibt mit  $PbCl_2$  neben Tetra-p-tolylblei beträchtliche Mengen ungesättigter Verb., *p-Xylylmagnesiumbromid* liefert ausschließlich ungesättigte Verb. Die Braunfärbung bei der Rk. rührt von Bleidiarylen her, die umso beständiger sind, je höher ihr Mol.-Gew. ist; von diesen reagieren entweder 2 oder 3 Mol. miteinander unter Ausstoßung von einem Bleiatom, wobei wahrscheinlich sterische Gründe bestimmen, welche von beiden Rkk. eintritt. Die B. von Bleitetraarylen über Bleitriaryle hinweg erscheint ausgeschlossen, weil die einmal gebildeten Bleitriaryle auch dort, wo sie nur in geringer Menge entstehen, sich nicht freiwillig weiter zers. — Das Mol.-Gew. des Tri-p-xylylbleies in k. Bzl. entspricht der doppelten Formel, also einem *Hexa-p-xylyl-di-plumban*,  $(C_8H_6)_2Pb \cdot Pb(C_8H_6)_2$ ; die Pb-Pb-Bindung dürfte aber sehr locker und unter dem Einfluß des Lichts dissoziierbar sein, ähnlich wie die Bindung der Methankohlenstoffe in dem Triarylmethylen. — Tri-p-xylylblei ist gegen Luftsauerstoff auffallend widerstandsfähig; bei vorsichtigem Behandeln mit Br liefert es Tri-p-xylylbleibromid, mit mehr Br Di-p-xylylbleidibromid. Verss., die Rk. zwischen  $PbCl_2$  und p-Xylylmagnesiumbromid durch stärkeres Erhitzen zum Tetra-p-xylylblei zu führen, verliefen ergebnislos; leicht erhält man letzteres aus Tri-p-xylylbleibromid u. p-Xylylmagnesiumbromid.

**Versuche.** Zur Darst. von *Tri-p-xylylblei*,  $C_{24}H_{17}Pb$ , bezw.  $[C_{24}H_{17}Pb]_2$  trägt man in die Mg-Verb. aus 100 g 1-Brom-2,5-xylol in 400 ccm absol. A. 70 g feinstgepulvertes  $PbCl_2$  in kleinen Anteilen unter Schütteln ein, kocht ca. 3 Stdn. und zers. mit  $H_2O$  u.  $NH_4Cl$ ; die Hauptmenge der Verb. findet sich in dem schwarzen

Bleischlamm u. ist mit Bzl. in mehr als 50% der theoretischen Ausbeute extrahierbar. Blaß grünlichgelbes, schweres Krystallpulver (aus Bzl.), u. Mk. längliche, farblose Rhomben; sintert bei 220°, F. 225° unter Schwärzung; ll. in h. Bzl. und Chlf., weniger in Ä., fast unl. in A. und CH<sub>3</sub>OH; die Legg. sind blaßgelb. Es lösen 100 g CH<sub>3</sub>OH 0,024 g, Bzl. 3,75 g, Chlf. 5,12 g bei 30,4°. Trocken luftbeständig; beim Durchleiten von Luft durch die Bzl.-Lsg. erfolgt keine Veränderung; dagegen entfärben sich die Lsgg. im Sonnenlicht rasch unter B. eines weißen Nd. — *Tri-p-xylylbleibromid*, C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>BrPb = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2,6</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Pb·Br, wird erhalten, wenn man eine Lsg. von 10 g Tri-p-xylylblei in 400 ccm Pyridin durch Einwerfen fester CO<sub>2</sub> bis zur Krystallisation von 1/4 des Pyridins abkühlt und mit einer -40° k. Lsg. von 1,6 g Br in 50 ccm Pyridin versetzt; farblose, vierkantige Blättchen (aus h. A.), F. 177°; ll. in Bzl., Chlf., Ä. u. h. A., schwerer in k. A. — *Di-p-xylylbleidibromid*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>Pb = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2,6</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PbBr<sub>2</sub>, aus 5,2 g Tri-p-xylylblei in 40 ccm Chlf. mit 1,6 g Br in 15 ccm Chlf. bei -10°; farblose, rhombisch begrenzte Stäbchen (aus Chlf.), F. 120° unter Zers.; zll. in h. Chlf., wl. in Ä., fast unl. in A. — Zur Darst. von *Tetra-p-xylylblei*, C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>Pb = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2,6</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Pb, trägt man 6 g Tri-p-xylylbleibromid auf einmal in die Mg-Verb. aus 7,4 g Brom-p-xylyl in 40 ccm absol. Ä. ein, kocht 4 Stdn. und zers. mit W. u. NH<sub>4</sub>Cl. Farblose, rechteckige Tafeln (aus Bzl.), F. 255°, zers. sich bei 270° unter Bleiabscheidung; zll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Ä., fast unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2165—70. 13/12. [20/10.] 1919. Berlin. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. VIII. Mitteilung. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trinitro-p-xylyl und auf die Äther des Trinitro-m-kresols.* (VII. Mitt.: Gazz. chim. ital. 48. II. 8; C. 1919. I. 721.) Trinitro-p-xylyl besitzt eine leicht ersetzbare Nitrogruppe und liefert mit Phenylhydrazin in erster Phase offenbar die entsprechende Hydrazoverb. (I.), die Rk. geht aber dann weiter, und als Endprod. entsteht ein *Dimethyldinitrosoazobenzol* (II.). Daneben entsteht eine zweite Verb., die als Zwischenprod. aufzufassen ist, da sie beim Kochen mit A. in vorstehende Verb. übergeht. Diese Verb. ist offenbar ein *Dimethylnitroso-nitrohydrazobenzol* (III.). Die Äther des Trinitro-m-kresols reagieren mit Phenylhydrazin wie das Trinitroanisol (Gazz. chim. ital. 49. II. 152; folgendes Ref.), indem die Oxalkylgruppe durch den Phenylhydrazinrest ersetzt wird. Die entstehende Verb. ist aber unbeständig und verwandelt sich leicht in *Methyldinitroso-nitroazobenzol* (IV.). Die hier beschriebenen Verbb. sind ebenso wie in der vorhergehenden Arbeit der Einfachheit wegen als Nitroverbb. bezeichnet worden. Sie verhalten sich aber nicht wie wahre Nitroverbb. u. geben z. B. nicht die LIEBERMANNsche Rk. Für diese Verbb. ist von BAMBERGER der Name *Azimidoxyde* eingeführt worden; ihre Konstitution ist aber noch nicht aufgeklärt.



*p-Xylyl* liefert mit Salpeter-Schwefelsäure nebeneinander *2,6-Dinitro-p-xylyl* (F. 123°) u. *2,3-Dinitro-p-xylyl* (F. 93°). Diese beiden Verbb. bilden eine *Additionsverb.* vom F. 99,5°, Prismen aus Bzl., die ziemlich schwer in die Komponenten zu zerlegen ist. Bei weiterer Nitrierung entsteht aus beiden Dinitroverbb. *Trinitro-p-xylyl*. Krystalle aus Eg. oder Bzl. F. 138—139°. — *Dimethyldinitrosoazobenzol*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (II.). Aus vorstehender Verb. und Phenylhydrazin in sd. A. Gelbe Blättchen aus Bzl. F. 185°, swl. in A. und Ä., ll. in Bzl. Als Nebenprod. entsteht *Dimethylnitrosnitrohydrazobenzol*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (III.). Rote,

prismatische Blättchen aus Bzl. F. 145°, zll. in A. Geht beim Erhitzen mit A. in vorstehende Verb. über. Die alkoh. Lsg. färbt sich beim Erwärmen mit Alkali dunkelrot. — *Methyldinitroso-nitroazobenzol*,  $C_{12}H_9O_4N_5$  (IV.). Aus Trinitro-m-kresol-methyl- oder -äthyläther und Phenylhydrazin in A. Gelbliche Nadeln aus A. F. 148–149°, l. in Bzl., Chlf. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali rotbraun. (Gazz. chim. ital. 49. II. 146–52. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

M. Giua und F. Cherchi, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. IX. Mitteilung. Über das Verhalten des Trinitroanisols.* (VIII. Mitt.: Gazz. chim. ital. 49. II. 146; vorst. Ref.) *Trinitroanisol* reagiert leicht mit organischen Basen unter Austausch der Oxalkylgruppe und kann bei vielen synthetischen Rkk. vorteilhaft an Stelle von Pikrylchlorid verwendet werden. — *Trinitromethylhydrazobenzol*,  $C_{18}H_{11}O_6N_6 = (NO_2)_3^{3,4,6}C_6H_2 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . Aus Trinitroanisol und Methylphenylhydrazin in A. bei ca. 45°. Granatrote Blättchen aus A. F. 142°. Gelbrote bis tief granatrote Prismen aus Bzl. + Lg. F. 153°, unabhängig von der Farbe, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in Lg. Dunkelrot l. in konz.  $H_2SO_4$ , dunkelgrün in Alkali. — *Trinitrophenylhydrazin*. Aus Trinitroanisol u. Hydrazinhydrat in A. Goldgelbe Tafeln aus A. F. 175°. — *Trinitrohydrazobenzol*. Aus Trinitroanisol und Phenylhydrazin in A. bei ca. 35°. Rote Blättchen aus Aceton. F. 181° unter Zers. Geht beim Erhitzen mit A. oder Eg. leicht in Dinitro-nitroso- oder in Dinitroso-nitroazobenzol über. — *Trinitrodiphenylamin*,  $(NO_2)_3C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus Trinitroanisol und Anilin in h. A. Gelbe Nadeln aus A. F. 175–176°. — *Hexanitrodiphenylamin*. Aus vorstehender Verb. mit rauchender Salpetersäure. F. 238 bis 240°. (Gazz. chim. ital. 49. II. 152–57. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

M. Giua, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. X. Über die Nitrierung des Thymols.* (IX. Mitt.: Gazz. chim. ital. 49. II. 152; vorst. Ref.) In der Literatur finden sich ziemlich zweifelhafte Angaben über die Nitroderivate des Thymols. Namentlich ist es strittig, ob das Endprod. der Nitrierung *Trinitrothymol* oder *Trinitro-m-kresol* ist. Vf. ist bei einer erneuten sorgfältigen Unters. der Nitrierung des Thymols und seiner Methyl- und Äthyläther zu dem Ergebnis gekommen, daß in der Tat das sog. *Trinitrothymol* und dessen Äther mit dem Trinitro-m-kresol u. dessen Äthern identisch ist. Bei der Einw. der starken Salpetersäure wird also Thymol ebenso wie bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in Propylen und m-Kresol gespalten. Bei vorsichtiger Nitrierung des Thymoläthyläthers entsteht zunächst ein *Dinitro-m-kresoläther*, indem auch hier schon die Isopropylgruppe durch eine Nitrogruppe verdrängt wird.

*Thymoläthyläther*. Aus Thymol in A. mit Natriumhydroxyd und Äthyljodid. Öl.  $Kp_{750}$  222°. Liefert in konz.  $H_2SO_4$  mit rauchender Salpetersäure bei kurzer Einw. unter Eiskühlung *Dinitro-m-kresoläthyläther*,  $C_9H_{10}O_6N_2 = C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(NO_2)_2^{2,4,6}$ . Farblose Nadeln aus A. F. 95–96°, l. in Ä., Bzl. und Aceton. Die alkoh. Lsg. wird von Alkali dunkelrot gefärbt. Beide vorstehende Verbb. liefern mit rauchender Salpetersäure bei längerer Einw. bei 50° *Trinitro-m-kresoläthyläther*,  $C_9H_7O_7N_3 = C_6H(CH_3)(OC_2H_5)(NO_2)_3^{2,4,6}$ . Farblose Blättchen aus A. F. 75°. Färbt sich am Licht dunkelgelb, l. in Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton. Färbt sich mit Alkalien dunkelrot. Ist von MALDOTTI (Gazz. chim. ital. 30. II. 368; C. 1900. II. 1271) irrtümlich für *Trinitrothymoläthyläther* gehalten worden. — *Thymolmethyläther*. Aus Thymol und Dimethylsulfat in alkal. Lsg. Öl.  $Kp_{745}$  211–212°. Liefert bei der Nitrierung *Trinitro-m-kresolmethyläther*,  $C_8H_7O_7N_3 = C_6H(CH_3)(OCH_3)(NO_2)_3^{2,4,6}$ . Hellgelbe, prismatische Blättchen aus A. F. 93–94°, l. in Ä., Bzl. und Aceton. Färbt sich mit Alkali dunkelrot. Ist von ATCHERLEY (Chem. News 24. 96) irrtümlich für *Trinitrothymolmethyläther* gehalten worden. Die beiden vorstehend be-

beschriebenen Trinitro-m-kresoläther liefern mit alkoh. Ammoniak 2,4,6-Trinitro-m-toluidin. Gelbe, prismatische Blättchen aus A. F. 138°. (Gazz. chim. ital. 49. II. 158—66. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

**M. Gina**, *Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. XI. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf aromatische Nitroverbindungen.* (X. Mitt.: Gazz. chim. ital. 49. II. 158; vorst. Ref.) Vf. hat Hydrazinhydrat auf aromatische Nitroverb. mit einer beweglichen Nitrogruppe einwirken lassen und hat festgestellt, daß die labile Nitrogruppe durch den Hydrazinrest ersetzt wird. — *Dinitrodimethylphenylhydrazin*,  $C_8H_{10}O_4N_4 = C_6H(CH_3)_2^{1,4}(NO_2)_2^{3,5}(NH \cdot NH_2)^2$ . Aus Trinitro-p-xylo und Hydrazinhydrat in sd. A. Gelbe Prismen aus A. F. 180° unter Zers., l. in h. Bzl., Chlf., Ä. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali mattrot. —  $\beta$ -*Acetyldimethyldinitrophenylhydrazin*,  $C_{10}H_{12}O_5N_4 = C_6H(CH_3)_2^{1,4}(NO_2)_2^{3,5}(NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)^2$ . Aus vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid. Gelbliche Blättchen aus A. F. 232° unter Zers. l. in A., Bzl. u. Chlf. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali dunkelrot. — *Benzaldimethyldinitrophenylhydrazin*,  $C_{15}H_{14}O_4N_4 = C_6H(CH_3)_2^{1,4}(NO_2)_2^{3,5}(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)^2$ . Analog mit Benzaldehyd. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 221° unter Zers., l. in A., Bzl. und Chlf. Violetrot l. in Kalilauge. — *Anisaldimethyldinitrophenylhydrazin*,  $C_{16}H_{16}O_5N_4 = C_6H(CH_3)_2^{1,4}(NO_2)_2^{3,5}(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)^2$ . Analog mit Anisaldehyd. Nadeln aus Aceton. F. 224° unter Zers. KOH färbt carminrot. — *Methyldinitrophenylhydrazin*,  $C_7H_8O_4N_4 = C_6H_5(CH_3)^1(NO_2)_2^{3,4,6}NH \cdot NH_2^3$ . Aus  $\gamma$ -Trinitrotoluol u. Hydrazinhydrat in A. Gelbrote Krystalle aus A. F. 194° unter Zers., l. in A., Bzl., Chlf. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali intensiv rot. — *Methylnitronitrosophenylhydrazin* (?). Aus  $\beta$ -Trinitrotoluol u. Hydrazinhydrat in A. Goldgelbe Prismen aus A. F. 150° unter Zers. — *Trinitro-m-kresolmethyläther*. Aus m-Kresolmethyläther in konz.  $H_2SO_4$  und 85%ig. Salpetersäure. Gelbliche Prismen aus A. F. 94°. Entsteht auch aus Thymolmethyläther durch Nitrierung (s. vorst. Ref.). Liefert mit Hydrazinhydrat in A. 2,4,6-Trinitro-5-methylphenylhydrazin,  $C_8H_7O_6N_6 = C_6H(NH \cdot NH_2)^1(CH_3)^5(NO_2)_3^{2,4,6}$ . Goldgelbe Blättchen aus A. F. 176° unter Gasentw., l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. Rotbraun l. in Alkali. —  $\beta$ -*Acetyltrinitromethylphenylhydrazin*,  $C_9H_9O_7N_6 = C_6H(NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)^1(CH_3)^5(NO_2)_3^{3,4,6}$ . Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit Eg. Gelbe Prismen. F. 136°, l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali rot. —  $\alpha, \beta$ -*Diacetyltrinitromethylphenylhydrazin*,  $C_{11}H_{11}O_8N_6 = C_6H[N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]^1(CH_3)^6(NO_2)_3^{2,4,6}$ . Analog mit Essigsäureanhydrid. Perlmutterartige Blättchen aus A. F. 216° unter Zers., l. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Alkali dunkelrot. — *Benzaltrinitromethylphenylhydrazon*,  $C_{14}H_{11}O_6N_6 = C_6H(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)^1(CH_3)^5(NO_2)_3^{2,4,6}$ . Analog mit Benzaldehyd in A. Rötlichgelbe Prismen aus Bzl. F. 249—250° unter Zers., wl. in Bzl., A. und Ä. Rot l. in Alkalien. (Gazz. chim. ital. 49. II. 166—75. 10/11. 1919. Sassari, Lab. f. allg. Chem. d. Univ.) POSNER.

**W. Borsche**, *Über  $\omega, \omega'$ -Diarylparaffine und  $\omega$ -Arylparaffincarbonsäuren.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3713; C. 1913. I. 393) hat Vf. versucht, nach der Methode von CLEMMENSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1837; C. 1913. II. 255) die betreffenden ungesättigten Mono- u. gesättigten Diketone zu KW-stoffen zu reduzieren. Es ergab sich, daß die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone bei direktem Kochen mit starker Salzsäure und amalgamiertem Zink über die gesättigten Ketone hinweg nur außerordentlich geringe Mengen der gesättigten KW-stoffe liefern, in der Hauptsache aber verharzen. Führt man sie jedoch erst durch katalytische Reduktion in die gesättigten Verb. über, so bekommt man aus ihnen ebenso wie aus den gesättigten Diketonen in der Regel ganz befriedigende Ausbeuten an den gewünschten KW-stoffen. Auch einige von der früheren Arbeit

ber noch vorhandene, als Nebenprodukte erhaltene *Ketosäuren* konnten nach CLEMMENSEN ziemlich glatt zu Arylparaffincarbonensäuren reduziert werden.

Versuche. *1,5-Dianisylpentan*,  $C_{16}H_{24}O_2 = (CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Cl)_2 \cdot CO$ . Aus *1,5-Di-p-methoxyphenylpentan-3-on* mit amalgamiertem Zink und sd. 25%<sub>0</sub>ig. Salzsäure. Wasserhelles, geruchloses Öl. Kp.<sub>30</sub> 264—265°. — *1,5-Di-p-oxyphenylpentan-3-on*,  $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CO$ . Aus *4,4'-Dioxydibenzalacetone* in A. mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium. Farbloses, glasig erstarrendes Öl. Kp.<sub>14</sub> 313 bis 314°, zwl. in A. Liefert mit amalgamiertem Zink, sd. A. und rauchender Salzsäure *4,4'-Dioxy-ω,ω'-diphenylpentan*,  $C_{17}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Farblose Krystalle. Kp.<sub>32</sub> 300—301°. — *Tetranitro-4,4'-dioxy-ω,ω'-diphenylpentan*,  $C_{17}H_{10}O_{10}N_4 = (NO_2)_2(OH)C_6H_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_2$ . Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Salpetersäure (D. 1,52). Hellgelbe Schuppehen aus Eg., F. 146—148° unter Zers., wl. in h. A. Rotgelb l. in verd. Natronlauge. — *1,6-Di-m-xylylhexan-1,6-dion*,  $C_{22}H_{30}O_2 = (CH_3)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$ . Aus Adipinsäurechlorid und m-Xylol mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Farblose Nadeln aus verd. A., F. 98—99°. Als Nebenprod. entsteht hierbei *4-m-Xyloylvaleriansäure*,  $C_{14}H_{18}O_2$ . Farblose Nadeln aus W., F. 125—126°. [Analog entstehen aus Adipinsäurechlorid u. Toluol: *1,6-Ditolylhexan-1,6-dion*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , F. 144—145°, u. *4-p-Toloylvaleriansäure*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$ , F. 153—154°. Aus Adipinsäurechlorid u. p-Xylol: *1,6-Di-p-xylylhexan-1,6-dion*,  $(CH_3)_2^{2,6}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,6}$ , F. 127—128°, und *4-p-Xyloylvaleriansäure*,  $(CH_3)_2^{2,6}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$ , F. 132 bis 133°. — Aus Adipinsäurechlorid und Mesitylen: *1,6-Dimesitylhexan-1,6-dion*,  $(CH_3)_2^{2,4,6}C_6H_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2^{2,4,6}$ , F. 102—103°, und *4-Mesitylvaleriansäure*,  $(CH_3)_2^{2,4,6}C_6H_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$ . Weiße Krystallmasse, Kp.<sub>18</sub> 236°. Aus Glutarylchlorid u. m-Xylol: *1,5-Di-m-xylylpentan-1,5-dion*,  $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot (CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$ , F. 60—61°, und *3-m-Xyloylbuttersäure*,  $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$ , F. 118°.] — *1,6-Di-m-xylylhexan*,  $C_{22}H_{30} = (CH_3)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$ . Aus *1,6-Di-m-xylylhexan-1,6-dion* mit amalgamiertem Zink, A. u. Salzsäure. Farblose Blättchen aus A., F. 76—77°, Kp.<sub>30</sub> 247—248°. — *1,8-Di-m-xylyloctan-1,8-dion*,  $C_{24}H_{30}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . Aus Suberylchlorid u. m-Xylol mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Gelbliche Nadelchen aus A., F. 78—79°. Als Nebenprod. entsteht *ω-Xyloylheptansäure*,  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$ . Nadeln aus Lg., F. 50 bis 51°. — *1,8-Di-m-xylyloctan*,  $C_{24}H_{34} = (CH_3)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$ . Aus *1,8-Di-m-xylyloctan-1,8-dion* mit amalgamiertem Zink, A. und Salzsäure. Farblose Nadeln aus A., F. 63—64°, Kp.<sub>13</sub> 253—254°, sll. in Ä. und Bzl., zwl. in h. A. — *1,9-Ditolylnonan-1,9-dion*,  $C_{25}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Aus Azalaylchlorid u. Toluol. Farblose Nadeln, F. 78—79°. Als Nebenprod. entsteht *ω-p-Toloyloctansäure*,  $C_{16}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ . Farblose Nadeln aus verd. A., F. 98°. — *1,9-Di-p-tolylnonan*,  $C_{25}H_{32} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_9 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Aus *1,9-Ditolylnonan-1,9-dion* mit amalgamiertem Zink, Salzsäure und A. Nadeln aus Methylalkohol, F. 48—49°, Kp.<sub>16</sub> 248—252°. — *1,10-Di-m-xylyldecan-1,10-dion*,  $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$ . Weiße Blättchen aus A., F. 79°. Ließ sich nicht zu Dixylyldecan reduzieren. — *ω-m-Xyloynonansäure*,  $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ . Verfilzte Nadeln, F. 61°.

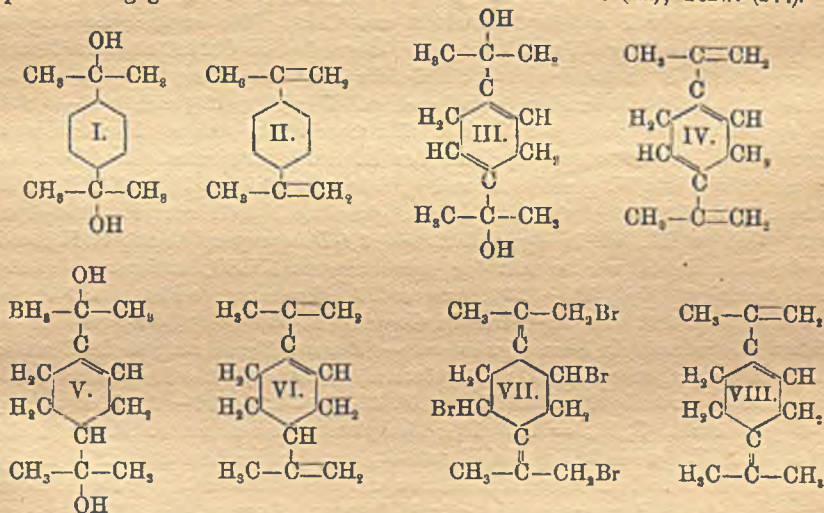
*3-p-Tolyl-n-buttersäure*,  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$ . Aus *2-p-Toloylpropionsäure* oder deren Ester durch Kochen mit amalgamiertem Zink, A. u. Salzsäure. Farblose Blätter aus Lg., F. 58—59°, sll. in A., Ä., Bzl. — *3-β-Naphthyl-n-buttersäureäthylester*,  $C_{16}H_{18}O_2$ . Aus *2-β-Naphthoylpropionsäureester* mit amalgamiertem Zink, A. und Salzsäure. Farbloses Öl, Kp.<sub>20</sub> 216—218°. — *3-β-Naphthyl-n-buttersäure*,  $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Aus dem Ester durch Verseifung. Farblose Blättchen aus PAe. oder verd. A., F. 100°. — *5-Phenylcapronsaure*,  $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$ . Aus *4-Benzoylvaleriansäure* mit amalga-



niertem Zink, A. und Salzsäure. Öl, Kp.<sub>80</sub> 206—203°. — 7-Phenyloctansäure, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·CO<sub>2</sub>H. Aus 6-Benzoylcapyrylsäure analog. Weiße Blättchen, die bei Handwärme schm., Kp.<sub>14</sub> 209—210°. — 9-Phenyldeccansäureäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Aus 8-Benzoylnonansäure beim Kochen mit amalgamiertem Zink, A. und Salzsäure. Farbloses Öl, Kp.<sub>30</sub> 220—224°. — 9-Phenyldeccansäure, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>9</sub>·CO<sub>2</sub>H. Aus dem Ester durch Verseifung paraffinartige M., F. 41°, Kp.<sub>18</sub> 228—230°, sl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2077—85. 8/11. [14/10.] 1919. Göttingen, Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Marston Taylor Bogert und Clarence Peavy Harris, *Die Synthese einiger Homologe der Terpene, Derivate des 1,4-Diisopropylcyclohexans*. Ungesättigte KW-stoffe, die in Beziehung zu den Terpenen stehen, sind durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Methylterephthalat und dessen Di-, bzw. Tetrahydroderivate hergestellt. Zur Synthese wird *Cymol* zur Terephthalsäure oxydiert, die Säure verestert und der Ester mit CH<sub>3</sub>MgJ in Rk. gebracht, wodurch das Glykol (I.) resultiert. Durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung wird die Diisopropenylverb. (II.) erhalten. Geht man von den di-, bzw. tetrahydrogenisierten Verb. aus, so werden die intermediär gebildeten Glykole (III. und V.) gleich in die ungesättigten KW-stoffe (IV., VI. u. VIII.) umgewandelt. Die Derivate von II. sind stabiler als die entsprechenden der Verb. IV., VI. und VIII. Die Verb. IV. hat eine Zus., die den Δ<sup>1,4</sup>-Terpadienen ähnelt, gleich den Terpenen resultiert mit Essigsäureanhydrid und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine tiefgrüne Färbung. KMnO<sub>4</sub> wird in der Kälte reduziert, Br und HBr wird addiert, es resultiert analog dem Limonen, welchem die Verb. strukturell nahekommt, ein Tetrabromid, dessen Struktur durch die Formel VII. verdeutlicht ist; die feste und die fl. Form stellen die cis- und die trans-Isomere dar. Der KW-stoff VI. (oder VIII.), der in zwei isomeren Formen aus der Tetrahydroterephthalsäure entsteht, ist empfindlicher gegen die Einw. von Brom als die KW-stoffe (II.), bzw. (IV.). Es



konnten in diesem Falle keine reinen Bromadditionsprodd. isoliert werden. Das Verhalten der vier KW-stoffe (II., IV., VI. und VIII.) gegen Brom ist ein verschiedenes, woraus Konstitutionsverschiedenheiten folgen. Aus der langsamen Addition von 4 Atomen Brom an die Verb. II. und dem Fehlen der HBr-Entw. folgt, daß die Halogenatome in die Seitenkette und nicht in den Ring eingetreten sind. Bei den anderen ungesättigten KW-stoffen (IV., VI. und VIII.) tritt Br in

den Kern, HBr wird dann abgespalten unter B. bisher noch nicht identifizierter Derivate.

Experimenteller Teil. *p*-Di-(oxyisopropyl)-benzol [1,4-Di-(isopropanol-2)-benzol],  $C_{14}H_{18}O_2 = I$ . Die benötigte Terephthalsäure wird erhalten, indem man 50 g Cymol mit einer Lsg. von 560 ccm konz.  $H_2SO_4$  (D. 1,84) in 1500 ccm W. u. 440 g Natriumbichromat oxydiert. Die Rk. wird durch 48-stdg. Kochen vervollständigt. Man verdünnt dann mit dem gleichen Volumen W., filtriert ab, wäscht mit W. und trocknet zur Entfernung unangegriffenen Cymols bei  $110^\circ$ . Zur Entfernung der Chromsaele wird dann weiter mit W. gewaschen. Die Säure stellt

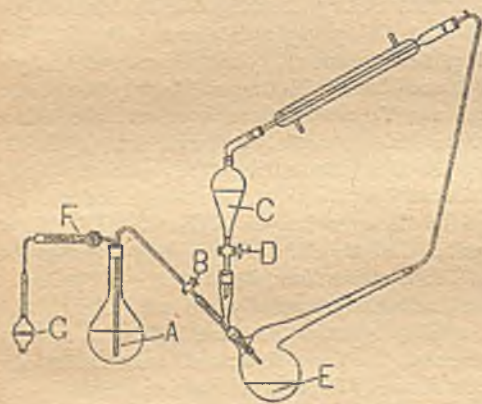


Fig. 2.

eine mikrokristalline M. dar, die mit HCl in Methylalkohol leicht verestert wird. Aus A. F. 140,80° Nadeln oder Platten. Die Einw. von  $CH_2MgJ$  auf den Ester ist in der Apparatur (Fig. 2) angegeben. 20 g Methylterephthalat werden in den Scheidetrichter C gegeben. Das GRIGNARDSche Reagens wird in dem Kolben A aus 10 g Mg, 60 g  $CH_3J$  mit 800 ccm wasserfreiem Äther hergestellt. 200 ccm wasserfreier Äther werden in die Retorte E gegeben; man erwärmt, so daß 10 ccm Ä. in den Scheidetrichter C gelangen. Sobald die gesättigte Lsg. des Esters in die

Retorte gelangt, bläst man kleine Mengen des GRIGNARDSchen Reagens in die Retorte. Das Rohr F enthält Natronkalk und  $CaCl_2$ . Die angegebene Versuchsanordnung hat den Vorteil, daß kein großer Überschuß an GRIGNARDSchem Reagens in der Retorte E vorhanden ist, die Gefahr der Abspaltung von W. aus dem tertiären Alkohol ist dadurch nahezu beseitigt. Der Ester löst sich in 3–4 Std., man erwärmt dann noch 1 Stde. und läßt über Nacht stehen. Man filtriert ab, zersetzt mit Eis + HCl und entfernt den Ä. durch Erwärmen. Das Dicarbinol wird abfiltriert, mit W. gewaschen und  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 200 ccm 5%ig. KOH auf  $100^\circ$  erwärmt. Aus 50%ig. A. farblose, kurze, glanzlose Nadeln vom F. 142,4–142,9° (korr.). Unl. in W., wl. in Eg. und A. — 1,4-Diisopropenylbenzol,  $C_{12}H_{14} = II$ . 8 g des Dicarbinols werden mit 4 g pulverisiertem  $KHSO_4$  unter vermindertem Druck destilliert. Kp.<sub>30</sub> 110–123°. Aus verd. A. glimmerartige Platten mit starkem Perlmuttglanz und von angenehmem Geruch. F. 63,6–64° (korr.). Sl. in den üblichen Lösungsmitteln beim Erwärmen. — Bei der Bromierung in Chlf. werden 4 Atome Brom aufgenommen. Das Tetrabromid, welches nicht rein erhalten werden konnte, stellt schwachgelbe Würfel vom F. 130,3–131,3° dar. — 1,4-Diisopropenyl- $\Delta^{1,4}$ -dihydrobenzol,  $C_{12}H_{16} = IV$ . 10 g Methylterephthalat werden durch Kochen mit 500 ccm W., welches 5 g NaOH enthält, verseift die Lsg. auf  $50^\circ$  abgekühlt, auf 1 l verdünnt und unter starkem Rühren mit 100 g-Mengen 3%ig. Na-Amalgams reduziert, bis die Permanganatprobe (vgl. BAEYER, LIEBIGS Ann. 245. 147) nur noch schwach erhalten wird. Man erwärmt dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbade, um die  $\Delta^{2,6}$ - und  $\Delta^{1,5}$ -Isomeren vollständig in die  $\Delta^{1,4}$ -Isomere umzuwandeln. Die wss. Lsg. wird von dem Hg abgegossen, nahezu neutralisiert und filtriert. Durch Ansäuern mit HCl wird die  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrosäure erhalten. 10 g der Säure werden durch Erhitzen mit überschüssigem  $PCl_5$  in das Säurechlorid übergeführt. Der Ester resultiert durch Übergießen des Säurechlorids mit k. Methylalkohol.

Aus A. kurze, dicke, glanzlose Prismen, aus Essigäther Rhomben, die Calciumoxalat ähneln, F. 128,4—129,4° (korr.). Der Dimethylester wird mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in der gleichen Weise wie oben beschrieben in Rk. gebracht. Verwendet werden 12 g Ester, 6,5 g Mg und 38 g  $\text{CH}_3\text{J}$ . Aus A. Platten, mit schwachem Perlmutterglanz. Swl. in W., l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen. F. 117—117,5° (korr.). Es gelang nicht, das Dicarbinol zu isolieren. — *Tetrabromid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Br}_4$  = VII. B. durch Bromieren in Eg. — Aus Essigäther, Würfel vom F. 107—109° (korr.). Ausbeute sehr gering. Durch Bromieren in Chlf. resultiert die isomere Form. — *KW-stoffe aus  $\Delta^1$ -Tetrahydroterephthalsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  (VI. oder VIII.).  $\Delta^1$ -Tetrahydroterephthalsäure wird nach den Angaben von BAEYER (l. c.) hergestellt. Die rohe Säure wird in das Säurechlorid umgewandelt, u. aus diesem durch k. Methylalkohol der Dimethylester erhalten. Kp.<sub>30</sub> 153,3—154,5° (korr.). Bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Ä. auf den Ester in der oben beschriebenen Weise resultiert wahrscheinlich als Hauptprod. das Dicarbinol, welches aber nicht isoliert werden konnte. Erhitzt man das Rohprod. mit überschüssigem  $\text{KHSO}_4$ , so resultieren zwei isomere KW-stoffe. Kp.<sub>30</sub> 95—98° und Kp.<sub>30</sub> 105—108°. Die DD., Refraktionen und magnetischen Drehungen der KW-stoffe sind untersucht. p-Diisopropenylbenzol verhält sich gegen Brom wie ein einfaches Diolefin. Die molekulare Refraktion läßt auf zwei konjugierte Doppelbindungen schließen, während im magnetischen Feld die Verbindung sich so verhält, als ob fünf solcher Systeme vorhanden sind. 1,4-Diisopropenyl- $\Delta^{1,4}$ -dihydrobenzol: aus dem Verhalten gegen Brom, aus der molekularen Refraktion und dem magnetischen Drehungsvermögen folgt das Vorhandensein zweier Systeme konjugierter Doppelbindungen. — Die isomeren KW-stoffe  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  verhalten sich gegen Brom wie Substanzen, die konjugierte Doppelbindungen enthalten. Die molekularen Refraktionen u. die magnetischen Drehungsvermögen ähneln dem  $\Delta^{1,2}$ -Dihydrobenzol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1676—90. Oktober [24/7.] 1919. New York, City, Columbia Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Chr. van Loon. *Über die Konfigurationsbestimmung der cyclischen Cis-Trans-Diole und die Verschiebung in der Anordnung der Atome und Atomgruppen durch chemische Reaktionen.* Indenoxyd kann bei der Hydratation sowohl das Cis-, wie das Trans-Diol ergeben. Das Mengenverhältnis hängt von der Rk. des Mediums ab, sofern sich das Trans-Diol überwiegend in alkal. Fil. bildet. Zur Feststellung der Konstitution des Trans-Diols kann die klassische Methode der Spaltung in die optisch aktiven Komponenten nicht dienen, da hier beide Formen, die Cis-, wie die Trans-Form, asymmetrisch sind und sich deshalb beide spalten lassen sollten. Dagegen unterscheiden sich die Diole dadurch, daß das eine die Leitfähigkeit von Borsäurelsgg. vermehrt, das andere nicht, und Vf. vermutet, daß es sich in dem ersten Falle um die Cis-Verb. handelt. Um dies zu beweisen, untersucht er den Einfluß der Cis- und Trans-Form auf das Leitvermögen in einem Falle, in dem sich die Konfiguration unabhängig davon mit Hilfe der Spaltung in die aktiven Komponenten feststellen läßt, nämlich bei den *Cyclopentandiolen*. Das eine dieser beiden Diole wird durch Hydratation von Cyclopentenoxyd, das andere aus Cyclopenten durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  gewonnen. Sie werden mit l-Menthylisocyanat behandelt, wobei das erste vom F. 29—30° ein einziges Di-l-menthylurethan gab, während das höher schm. Diol, vom F. 54,5—55° ein Gemenge von Di-Menthylurethanen von sehr verschiedenem Drehungsvermögen gab. Ohne diese Urethane abzuscheiden und zu verseifen, konnte man hieraus schließen, daß es sich hier um das Trans-Diol handelte und daß sich d-Trans-diol-di-l-menthylurethan u. l-Trans-diol-di-l-menthylurethan gebildet hatte. Daß das ursprüngliche hochschmelzende Diol das Trans-Diol war, kann man schließen, weil den Umständen nach eine WALDENSche Umlagerung ausgeschlossen erscheint. Es ergab sich, daß das

so sicher gestellte Cyclopentan-Cis-Diol das Leitvermögen der Borsäure merklich vergrößerte, während das Trans-Diol eine wenn auch geringe Verminderung bedingte. Man kann nun mit Sicherheit behaupten, daß das *Hydrindendiol* vom F. 108°, das das Leitvermögen der Borsäure vermehrt, das Cis-Hydrindendiol ist, während es sich bei dem hochschmelzenden (159°) um das Trans-Diol handelt. Auch hier tritt im letzteren Falle eine kleine Verminderung des Leitvermögens ein. Läßt man das Cyclopentandiol 24 Stdn. mit 20 Tln. Aceton stehen, in dem 1% HCl gel. ist, so erhält man sowohl bei ihm, wie auch bei Cis-Hydrindendiol das erwartete Kondensationsprod., während bei den Trans-Verbb. diese Kondensation ausbleibt. Da auch hier die Cis- und Trans-Verbb. ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen, so stellt dies eine weitere Methode zur Unterscheidung der Cis- u. Trans-Verbb. dar, von welcher Vf. zur Konstitutionsermittlung der *Cyclohexandiole* Gebrauch gemacht hat. Die beiden Verbb. waren hergestellt durch Einw. von Kaliumhydrat auf das Cyclohexenjodhydrin (F. 104°) und andererseits durch Oxydation von Cyclohexen mit  $\text{KMnO}_4$  (F. 99°). Die letztere Verb. gilt gewöhnlich als Trans-Diol. Da aber diese letztere quantitativ mit Aceton reagiert, während die bei 104° schm. überhaupt nicht mit Aceton reagiert, muß man die bei 99° schm. Verb. als die Cis-Verb. ansehen. Der Einfluß auf das Leitvermögen der Borsäure ist hier sehr gering, so daß in diesem Falle die Acetonmethode zur Konstitutionsbestimmung der Borsäuremethode überlegen erscheint. Bei den Cyclopentandiolen erscheint so auf drei von einander unabhängigen Wegen die Konstitution festgestellt. Die Acetonmethode hat den Vorteil größerer Schnelligkeit. Allerdings sind hierbei im salzsauren Medium Umlagerungen nicht ganz ausgeschlossen. Bei Anlagerung von W. an die Oxyde entsteht nicht, wie man eigentlich erwarten sollte, das Cis-, sondern das Trans-Diol. In alkal. Medien bildet sich stets  $\beta$ -Hydrindon, so daß hier die  $\alpha$ -CO-Bindung loser geworden zu sein scheint. Bei der Oxydation von Cyclopenten u. Cyclohexen durch  $\text{KMnO}_4$  entsteht überwiegend das Cis-Diol. Die Oxyde kommen somit als Zwischenprodd. nicht in Betracht, da sie unter den Versuchsbedingungen in Trans-Diole übergehen müßten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 213—17. 28/6. [Juni] 1919. Dordrecht und Delft.)

BYK.

**Erich Krause und Maria Schmitz, Gemischte Blei- und Zinnaryle und -arylalkyle und ihre Verwendung zur Darstellung von Silberorganoverbindungen, zugleich Beispiele für den Einfluß des Symmetriegrades auf die Eigenschaften chemischer Verbindungen** (vgl. KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1447; C. 1918. II. 2150.) Durch Umsetzung der Arylblei- und Arylzinnmonohalogenide mit Aryl- u. Alkylmagnesiumbromiden erhält man gut krystallisierende gemischte Blei- u. Zinnverbb., bei denen sich ein auffallender Einfluß der Asymmetrie auf die Eigenschaften wahrnehmen läßt: sie zeigen im Vergleich mit den symmetrischen, 'gewissermaßen geschlossenen Molekülen des Tetraphenylbleis u. -zins niedrigen F., leichte Löslichkeit und gesteigerte Reaktionsfähigkeit; u. a. setzen sie sich mit alkoholischem  $\text{AgNO}_3$  zu Silberverbb. des Typus  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Ag})_2 + \text{AgNO}_3$  um. Die B. der letzteren Verb. erfolgt in der Weise, daß das  $\text{AgNO}_3$  aus dem Triphenyläthylblei, bzw. Triphenyläthylzinn in doppelter Umsetzung eine Phenylgruppe abspaltet, u. das entstandene, in freiem Zustand nicht existenzfähige Silberphenyl sich mit einem weiteren Mol.  $\text{AgNO}_3$  verbindet. —  $\text{HgCl}_2$  liefert mit Triphenyläthylblei und Triphenyläthylzinn in alkoh. Lsg. reines Phenylquecksilberchlorid.

Versuche. 1. Gemischte Bleiaryle u. Bleiarylalkyle. Zur Darst. der gemischten Bleiaryle trägt man in die Lsg. der ca. 1½ berechneten Menge Arylmagnesiumbromid in 400 ccm absol. Ä. je 50 g Triphenylbleibromid in kleinen Anteilen unter Schütteln ohne Kühlung ein, zers. nach 1—2 stödn. Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , engt ein, gibt Ä. zu, vertreibt den Rest des Ä. u. kryst. aus h. Ä. oder

A. + Ä. um. — *Triphenyl-p-tolylblei*,  $C_{28}H_{22}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_7H_7$ , Nadelchen (aus A.), F. 125,5°, zers. sich gegen 260° unter Schwarzfärbung; wl. in k., leichter in h. A., ll. in Ä. Es lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,395 g, A. 0,738 g, Bzl. 70,6 g, Chlf. 65,4 g bei 30,4° (von *Tetraphenylblei* lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,052 g, A. 0,11 g, Bzl. 1,69 g, Chlf. 1,88 g bei 30,4°). — *Triphenyl-p-xylylblei*,  $C_{26}H_{24}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ , große, anscheinend tetraedrische Krystalle (aus A.), F. 104,5°, zers. sich bei ca. 265° unter Schwärzung; wl. in k., leicht, aber langsam, in h. A., sl. in Ä. Es lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,832 g, A. 1,88 g, Bzl. 185 g, Chlf. 172 g bei 30,4°. — *Triphenyl-m-xylylblei*,  $C_{26}H_{24}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ , Lanzetten (aus Bzl. + A.) oder Stäbchen (aus A.), F. 111,5–112°, zers. sich noch nicht bei 260°; es lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,941 g, A. 1,62 g, Bzl. 150 g bei 30,4°. — *Triphenyl-p-phenetylblei*,  $C_{26}H_{24}OPb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , Nadelchen (aus A.), F. 119–120°. Es lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,490 g, A. 0,798 g, Bzl. 99,6 g, Chlf. 90,5 g bei 30,4°. — *Triphenyl-α-naphthylblei*,  $C_{28}H_{22}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_{10}H_7$ , sternförmig gruppierte Nadeln (aus A.), F. 101°; wl. in k. A., ll. in Ä. Es lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,344 g, A. 0,640 g, Bzl. 105 g, Chlf. 88,9 g bei 30,4°. — *Triphenylcyclohexylblei*,  $C_{24}H_{26}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_{11}$ , flache Lanzetten (aus h. A.), F. 119°, trübt sich gegen 150°, scheidet bei 160° Pb ab. Es lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,57 g, A. 1,3 g, Bzl. 47 g, Chlf. 39 g bei 30,4°. — *Triphenyläthylblei*,  $C_{20}H_{20}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_2H_5$ , wetzsteinförmige Nadeln (aus h. A.), schm. bei 42° zu klarer, farbloser Fl.,  $n_D^{61} = 1,62628$ ,  $D_4^{61, vac.} = 1,5885$  (für die *Atomrefraktion des Bleis* ergibt sich daraus  $AR_{II\alpha} = 18,89$ ); die Schmelze trübt sich gegen 200° u. scheidet bei 235° Pb ab. Äußerst ll. in Ä., Bzl., Chlf., schwerer in k. A. u.  $CH_3OH$ , zll. in h. A. — *Diphenyläthyl-α-naphthylblei*,  $C_{22}H_{24}Pb = (C_6H_5)_2Pb \cdot (C_{10}H_7)_2$ , aus Diphenylbleidibromid u. α-Naphthylmagnesiumbromid; mkr., verwachsene Prismen (aus h. absol. A.), F. 197°, kurz darauf Bleiabscheidung; swl. in k. A., mäßig l. in Ä. u. h. A.; es lösen 100 g:  $CH_3OH$  0,012 g, A. 0,041 g, Bzl. 8,71 g, Chlf. 7,09 g bei 30,4°. — *Diäthyl-di-α-naphthylblei*,  $C_{24}H_{24}Pb = (C_6H_5)_2Pb(C_{10}H_7)_2$ , aus Diäthylbleidichlorid und α-Naphthylmagnesiumbromid; verwachsene Prismen (aus A.), F. 116°; mäßig l. in Ä.

2. Gemischte Zinnaryle und Zinnarylalkyle. Diese entstehen analog den Bleiverbb. aus Triphenylzinnchlorid und überschüssigem Aryl-, bzw. Alkylmagnesiumhalogenid in fast quantitativer Ausbeute. — *Triphenyl-p-tolylzinn*,  $C_{28}H_{22}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_7H_7$ , Nadelchen (aus Ä.) oder glaswolleähnliche Formen (aus h. A.), F. 124°; spielend l. in Bzl. u. Chlf., ll. in Ä., wl. in k., viel leichter in h. absol. A. — *Triphenyl-p-xylylzinn*,  $C_{26}H_{24}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ , längliche, sechseckige Tafeln (aus h. A.), F. 100,5°. Löslichkeit wie beim Triphenyl-p-tolylzinn. — *Triphenyl-α-naphthylzinn*,  $C_{28}H_{22}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_{10}H_7$ , Prismen (aus h. A.), F. 125°; Löslichkeit wie beim Triphenyl-p-tolylzinn. — *Triphenylmethylzinn*,  $C_{13}H_{18}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot CH_3$ , Tetraeder (aus k. Ä.) oder großen Rhomben (aus der Schmelze), F. 60°; spielend l. in Bzl. u. Chlf., ll. in Ä., wl. in k., leichter in h. 95%ig. A.,  $D_4^{63,85} = 1,3113$ ,  $n_D^{63,85} = 1,60001$ ,  $n_D^{63,85} = 1,60661$ ,  $n_{H\beta}^{68,95} = 1,62351$ ,  $n_{H\gamma}^{63,85} = 1,63831$  (daraus für die *Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns*:  $AR_{II\alpha} = 14,53$ ,  $AR_D = 14,72$ ,  $\Delta\Delta_{\gamma-\alpha} = 1,440$ ,  $\Delta\Delta_{\beta-\alpha} = 0,870$ ). — *Triphenyläthylzinn*,  $C_{20}H_{20}Sn = (C_6H_5)_3Sn \cdot C_2H_5$ , Prismen (aus h. A.) oder große Tafeln (aus der Schmelze), F. 56°; ll. in k. Bzl.,  $D_4^{62} = 1,2953$ ,  $n_D^{62} = 1,59917$ ,  $n_D^{62} = 1,60542$ ,  $n_{H\beta}^{62} = 1,62236$  (daraus für die *Atomrefraktion und Atomdispersion des Zinns*:  $AR_{II\alpha} = 14,69$ ,  $AR_D = 14,86$ ,  $\Delta\Delta_{\beta-\alpha} = 0,917$ ; die Werte sind höher als die aus den Daten des Triphenylmethylzinns abgeleiteten, in Übereinstimmung mit der beim Cd gefundenen Gesetzmäßigkeit, wonach die Atomrefraktion eines Elements mit wachsendem Mol.-Gew. seiner Organoverb. ansteigt). — Zur Darst. von *Tetra-o-tolylzinn*,  $C_{28}H_{28}Sn = Sn(C_6H_4 \cdot CH_3)_4$ , trägt man in die Mg-Verb. aus 220 g o-Bromtoluol in 600 cem absol. Ä. eine Aufschlammung von

Zinntetrachlorid-Ätherat (aus 50 g  $\text{SnCl}_4$  in 200 ccm absol. Ä.) unter Schütteln um u. zers. nach 12-stdg. Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; Ausbeute ca. 3,5% der Theorie. Mkr. Stäbchen (aus Ä.), F. 158–159°; zll. in Bzl., etwas schwerer in Ä., fast unl. in A.

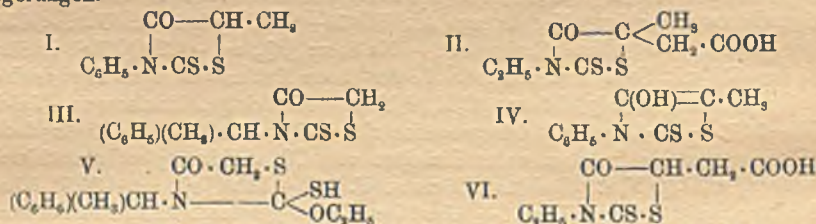
3. Umsetzung der gemischten Blei- und Zinnaryle mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid. Zur Darst. von *Silberphenyl-Silbernitrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Ag}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Ag})_2 + \text{AgNO}_3$ , gießt man in eine Lsg. von 11,5 g  $\text{AgNO}_3$  in 525 ccm absol. A. unter Rühren bei gedämpftem Licht u. Zimmertemp. eine Lsg. von 7 g reinstem Triphenyläthylblei, hebert nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen im Spitzglas unter Eiskühlung die überstehende Fl. ab, rührt den gelben, feinflockigen Nd. 2 mal mit frischem A. an, kocht 2 mal je 1 Min. mit Ä. (wodurch der Nd. filtrierbar wird), filtriert und trocknet rasch im Vakuum im Dunkeln über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Ausbeute ca. 3 g. Rein leuchtend kanariengelbes, amorphes Pulver, ähnlich dem CdS, auf dunkler Unterlage grün fluorescierend, wird gegen 70° orangegelb, gegen 100° plötzlich schwarz; die Zers.-Temp. ist sehr von Schnelligkeit des Erhitzens und Alter des Präparats abhängig; verpufft bei raschem Erhitzen. Im zerstreuten Tageslicht nach wenigen Minuten dunkel, im Dunkeln nach 12 Stdn. fast unverändert, nach 36 Stdn. schokoladebraun. Spurenweise l. in w. A. u. Bzl., spielend l. in Pyridin, Piperidin, Dimethylanilin und anderen Stickstoffbasen mit intensiv gelber Farbe. Die eben gefällte und unter der Mutterlauge befindliche Verb. geht bei Zusatz von Pyridin farblos in Lsg.; auch verhindert Bzl. u. bei einigen Pb- u. besonders bei den Sn-Verbb. auch viel A. die Entstehung der Fällung; wahrscheinlich ist die zur B. der silberorganischen Verbb. führende Rk. umkehrbar.

Heiße alkohol. Lsgg. von Triphenyläthylblei oder Triphenyläthylzinn liefern mit h. alkoh.  $\text{HgCl}_2$  reines *Phenylquecksilberchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ , F. 250°. — Triphenyläthylzinn gibt mit  $\text{AgNO}_3$  in absol. A. die Verb.  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Ag})_2 + \text{AgNO}_3$ . — Ein ähnliches, aber wahrscheinlich nicht einheitliches Prod. entsteht bei der Umsetzung von Triphenyl-p-phenetylblei mit  $\text{AgNO}_3$ .

Tetraphenyl-, Tetra-p-tolyl- u. Tetra-p-xylylblei reagieren in der Kälte nicht mit konz. alkoh.  $\text{AgNO}_3$ , bei längerem Kochen wird das  $\text{AgNO}_3$  allmählich reduziert. Triphenyl-p-tolyl-, Triphenyl-p-xylyl-, Triphenyl-m-xylylblei, die in verd. Lsg. nicht reagieren, liefern im Überschuß mit konz. alkoh.  $\text{AgNO}_3$  sofort einen Nd., der dem Silberphenyl-Silbernitrat völlig gleicht. Bei Triphenyl- $\alpha$ -naphthyl-, Diäthyl-dinaphthyl- u. Triphenylcyclohexylblei kommt wie bei Triphenylphenetyl- u. Triphenyläthylblei die Rk. schon in verd. Lsg. zustande; die Farbe der aus den Naphthylverbb. erhaltenen Fällungen ist nach Orange gelb verändert. Diphenyl-di- $\alpha$ -naphthylblei reagiert nicht. — Bei den *aromatischen Zinnverbindungen* erfolgt die Rk. mit  $\text{AgNO}_3$  wesentlich schwerer als bei den entspr. Bleiverbb., und zwar reagieren die Verbb., deren Bleianaloga sich nur in konz. Lsg. umsetzen, gar nicht, während da, wo beim Pb der Umsatz schon in verd. Lsg. stattfindet, bei den Zinnverbb. die Rk. erst in konz. Lsg. erfolgt. Tetraphenylzinn reagiert nicht, Triphenyl-p-tolyl- u. Triphenyl-p-xylylzinn reagieren in der Kälte nicht u. reduzieren beim Kochen, Triphenylphenetylzinn reagiert, zunächst unter Gelbfärbung, Triphenylmethyl- und Triphenyläthylzinn geben sofort einen dicken Nd. von Silberphenyl-Silbernitrat. — Die Reduktion der *Bleialkyle* durch k. Silberlsg. verläuft unter intermediärer B. unbeständiger Silberalkyle; bei  $-30^\circ$  erhält man eine mehrere Sek., bei  $-80^\circ$  eine mehrere Min. beständige gelbe Fällung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2150–64. 13/12. [15/10.] 1919. Berlin, Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Sten Kallenberg, *Stereochemie der Rhodanine*. (II.) Vf. hatte in der ersten Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 90; C. 1917. I. 493) versucht, aus aktiven Ausgangsmaterialien optisch-aktive Rhodanine mit einem sog. beweglichen Wasserstoff-

atom am asymmetrischen  $\beta$ -Kohlenstoffatom herzustellen, doch wurden in sämtlichen Fällen inaktive Prodd. erhalten. Die Inaktivierung fand in Verbindung mit der Ringschließung beim Übergang der Säurehydrate in Rhodanine statt, u. es wurde deshalb ein Zusammenhang zwischen der Inaktivierung und einer tautomeren Umlagerung  $-\text{CO}-\text{CHR}- \rightleftharpoons -\text{C}(\text{OH})=\text{CR}-$  vermutet. Vf. hat das *N*-Phenyl- $\beta$ -methylrhodanin (I.) jetzt nach einer neuen Methode dargestellt, aber auch auf diesem Wege ein inaktives Rhodanin erhalten. Außerdem wurde noch als indirekter Beweis für den vermuteten Zusammenhang zwischen der Inaktivität und der tautomeren Umlagerung ein Rhodanin mit tertiärem  $\beta$ -Kohlenstoff, die *N*-Äthyl- $\beta$ -methyl- $\beta$ -rhodaninessigsäure dargestellt, bei der eine derartige Umlagerung ausgeschlossen war. Dies Rhodanin ließ sich tatsächlich ohne Schwierigkeit in aktiven Formen herstellen. Ein Rhodanin mit dem asymm. Kohlenstoff außerhalb des Ringes, das *N*-Phenäthylrhodanin (III.) zeigte normale Eigenschaften und ließ sich in aktiven Formen isolieren. Schließlich wurden mehrere neue Rhodanine dargestellt, die ähnliche Eigenschaften zeigten, wie die früher beschriebenen Stoffe. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die inaktiven Rhodanine mit Wasserstoff am  $\beta$ -Kohlenstoff nicht als Thiazolidine (I.), sondern als Thiazoline (IV.) aufzufassen sind. Man kann aber auch annehmen, daß zwischen beiden Formen ein Keto-Enolgleichgewicht besteht, bei dem die gegenseitige Umlagerungsgeschwindigkeit so groß ist, daß auch bei überwiegender Ketoform die Racemisierung so schnell vor sich geht, daß einige aktive Formen nicht isoliert werden können. Über die Konstitution der Rhodanine in fester Form erlauben die Verss. keine Schlußfolgerungen.



Versuche. *Inaktives N-Phenyl- $\beta$ -methylrhodanin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONS}_2$  (I. oder IV.).

Aus d-Thiomilchsäure und Phenylsöl in A. mit HCl bei Zimmertemp. (1 Monat). Krystalle aus A., F. 114–116°. — *l-N-Äthyl- $\beta$ -methyl- $\beta$ -rhodaninessigsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}_2$  (II.). Aus l-Citrobrombrenzweinsäure in Soda u. äthylthiocarbaminsaurem Kalium in W. Gelbliche Nadeln mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus W., F. 73–75°.  $[\alpha]_D = -54,4^\circ$  (absol. A. 0,1264 g in 14,96 ccm Lsg.) F. wasserfrei 107–109°. — *d-N-Äthyl- $\beta$ -methyl- $\beta$ -rhodaninessigsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}_2$  (II.). Analog aus d-Citrobrombrenzweinsäure. Gelbliche Nadeln aus W., F. 73–75°.  $[\alpha]_D = +55,5^\circ$  (absol. A. 0,1281 g in 14,96 g Lsg.). — *Inaktive N-Äthyl- $\beta$ -methyl- $\beta$ -rhodaninessigsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}_2$  (II.). Analog aus racem. Citrobrombrenzweinsäure. Farblose Blätter ohne Krystallwasser aus W., F. 108–110°; ll. in A., Essigester und Aceton, zll. in Bzl., wl. in W. und Lg. — *l-Diphenäthylthiocarbamid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ . Aus d-Phenäthylamin u. Trithiocarbondiglykolsäure in sd. W. Farblose Nadeln aus A., F. 195 bis 197°.  $[\alpha]_D = -13,5^\circ$  (absol. A. 0,0944 g in 14,96 ccm Lsg.). — *d-Diphenäthylthiocarbamid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ . Analog aus l-Phenäthylamin.  $[\alpha]_D = +14,1^\circ$  (absol. A. 0,1008 g in 14,96 ccm Lsg.). — *d-Phenäthylthiocarbaminglykolsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Aus dem aus d-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff in alkal. Lsg. entstehenden Carbamat mit Chloressigsäure in Sodalsg. Weißes Krystallpulver aus Essigester +  $\text{CCl}_4$ , F. 101–102°.  $[\alpha]_D = +120,4^\circ$  (absol. A. 0,2256 g in 14,96 ccm Lsg.). — *d-N-Phenäthylrhodanin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ONS}_2$  (III.). Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit verd. Eg. Gelbliche Nadeln

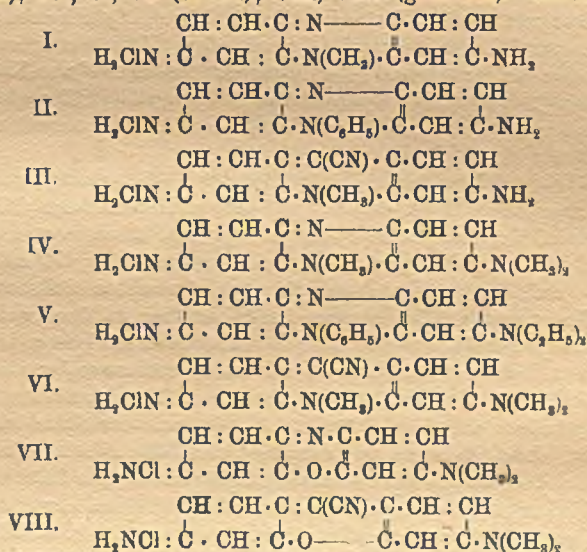
aus A., F. 108—109°.  $[\alpha]_D = +301,2^\circ$  (absol. A. 0,0514 g in 14,96 ccm Lsg.) — *l*-Phenäthylthiocarbaminglykolsäure,  $C_{11}H_{13}O_2NS_2$ . Analog der d-Säure aus *l*-Phenäthylamin, F. 101—102°.  $[\alpha]_D = -121,0^\circ$  (absol. A. 0,2183 g in 14,96 ccm Lsg.). — *l*-*N*-Phenäthylrhodanin,  $C_{11}H_{11}ONS_2$  (III.). Aus vorstehender Verb. durch Erhitzen mit Essigsäure, F. 108—109°.  $[\alpha]_D = -304,8^\circ$  (absol. A. 0,0508 g in 14,96 ccm Lsg.). — *Inaktive Phenäthylthiocarbaminglykolsäure*,  $C_{11}H_{13}O_2NS_2$ . Analog der  $\alpha$ -Säure aus racem. Phenäthylamin. Farblose Krystalle aus Essigester +  $CCl_4$ , F. 104—106°. — *Inaktives N-Phenäthylrhodanin*,  $C_{11}H_{11}ONS_2$  (III.). Viereckige, gelbliche Tafeln aus A., F. 110—111°. Verb.  $C_{13}H_{17}O_2N_2$  (V.?). Aus Phenäthylrhodanin und Natriumäthylat in A. Hellrote Prismen aus Bzl. + Bzn., F. 93 bis 94°. — *N-Äthyl- $\beta$ -rhodaninessigsäure*,  $C_7H_9O_2NS_2$  (VI.). Aus *l*-Brombernsteinsäure in Sodalsg. mit Kaliumäthylthiocarbamat. Gelbliche Nadeln aus W., F. 118—119°, ll. in A., Aceton und Essigester, wl. in W. Optisch inaktiv. —  $NaC_7H_9O_2NS_2$ ,  $(C_7H_9O_2NS_2)$ . Grüngelbe Tafeln, F. 242—243° unter Zers., wl. in A., Aceton und Essigester, ll. in Eg. — *l*-Diäthylthiocarbaminäpfelsäure,  $C_9H_{11}O_4NS_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus *l*-Brombernsteinsäure u. Kaliumdiäthylthiocarbamat. Weiße, flockige Fällung, F. 106—107°.  $[\alpha]_D = -6,67^\circ$  (absol. A. 0,1681 g in 14,96 ccm Lsg.); =  $-40,9^\circ$  (Essigester, 0,1882 g in 14,96 ccm Lsg.) Racemisiert sich beim Erhitzen in wss. Lsg. — *Inaktive Diäthylthiocarbaminäpfelsäure*. Aus *l*-Brombernsteinsäure und Calciumdiäthylthiocarbamat in konz. Lsg. oder aus racem. Brombernsteinsäure. Farblose Prismen aus Bzl., F. 114 bis 116°, ll. in A., Aceton und Essigester, wl. in Bzl. und Ä. — *l*-Dimethylthiocarbaminmalamidsäure,  $C_7H_{13}O_4N_2S_2$ . Aus *l*- $\beta$ -Bromsuccinamidsäure u. Kaliumdimethylthiocarbamat. Farblose Nadeln aus A., F. 158—159°, swl. in k. W., Ä., Chlf., wl. in A., Eg., Aceton und Essigester. — Na-Salz:  $[\alpha]_D = -4,2^\circ$  (0,7488 g Säure in 15 ccm W. mit Soda neutralisiert). Liefert beim Erhitzen in wss. Lsg. *inaktive Dimethylthiocarbaminäpfelsäure*,  $C_7H_{11}O_4NS_2$ . Viereckige, irisierende Tafeln, F. 145—146°. — *l*-Dimethylthiocarbaminmalamidsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalsg. unter Einleiten von  $CO_2$  *d*-Dimethylcarbaminthiomalamidsäure,  $C_7H_{13}O_4N_2S$ . Farblose Prismen, F. 148—149°.  $[\alpha]_D = +80,5^\circ$  (absol. A. 0,0604 g in 14,96 ccm Lsg.). — *Inaktive Dimethylthiocarbaminmalamidsäure*,  $C_7H_{13}O_4N_2S_2$ . Aus racem.  $\beta$ -Jodsuccinamidsäure u. Kaliumdimethylthiocarbamat. Farblose Prismen aus A., F. 162—163° unter Zers. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat *inaktive Dimethylcarbaminthiomalamidsäure*,  $C_7H_{13}O_4N_2S$ . Zusammen gewachsene, farblose Prismen, F. 153—154° unter Zers. — *d*-Methylphenylthiocarbaminmalamidsäure,  $C_{13}H_{15}O_4N_2S_2$ . Aus *l*- $\beta$ -Bromsuccinamidsäure und Kaliummethylphenylthiocarbamat. Farblose Prismen aus A., F. 164—165° unter Zers.  $[\alpha]_D = +11,0^\circ$  (Aceton: 0,1025 g in 15 ccm Lsg.), wl. in W., A., Aceton u. Essigester. —  $NH_4$ -Salz, farblose Nadeln aus A. — Na-Salz. Kugelförmig angeordnete Nadeln aus A. — K-Salz, farblose Blätter aus A. — *Äthylester* der inaktiven Säure,  $C_{14}H_{19}O_4N_2S_2$ . Entsteht aus vorstehender Säure mit A. und HCl. Farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 135—136°; ll. in h. A. Die vorstehende Säure liefert beim Erwärmen in wss. Lsg. *inaktive Methylphenylthiocarbaminäpfelsäure*,  $C_{13}H_{15}O_4NS_2$ . Weiße, flockige Fällung aus W., F. 163—164°. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert *d*-Methylphenylthiocarbaminthiomalamidsäure *d*-Methylphenylcarbaminthiomalamidsäure,  $C_{12}H_{14}O_4N_2S$ . Farblose, viereckige Tafeln aus A., F. 168° unter Zers.  $[\alpha]_D = +63,9^\circ$  (absol. A. 0,0492 g in 14,96 ccm Lsg.). — *Inaktive Methylphenylthiocarbaminmalamidsäure*,  $C_{13}H_{15}O_4N_2S_2$ . Aus inaktiver  $\beta$ -Jodsuccinamidsäure u. Kaliummethylphenylthiocarbamat. Farblose, schiefwinklige, viereckige Tafeln aus A., F. 157—158° unter Zersetzung. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat *inaktive Methylphenylcarbaminthiomalamidsäure*,  $C_{12}H_{14}O_4N_2S$ . Farblose Prismenbüschel aus A., F. 160—161° unter Zersetzung. In der ersten Arbeit (l. c.) sind



einige Drehungsangaben falsch und durch folgende Zahlen zu ersetzen. — *Äthyl-dithiocarbaminmalamidsäure*.  $[\alpha]_D = +54,6^\circ$ . — *Diäthyl-dithiocarbaminmalamidsäure*,  $[\alpha]_D = -17,3^\circ$ . — *Diäthylcarbaminthiomalamidsäure*.  $[\alpha]_D = +73,8^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2057—71. 8/11. [4/10.] 1919. Stockholm, Techn. Hochschule.)

POSNER.

F. Kehrman und M. Sandoz, *Absorptionsspektren einiger Cyanacridin- und Cyanpyroninfarbstoffe*. (Über Chinonimidfarbstoffe. XII.) (XL Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 923; C. 1918. II. 533.) Um die augenfällige subjektive Ähnlichkeit zwischen den Cyanacridin- und den Safraninfarbstoffen, sowie zwischen den Cyanpyronin- und den Azoxinfarbstoffen objektiv zu bestätigen, wurden einige Vertreter dieser Farbstoffe absorptionsoptisch untersucht. Es sind fast identisch die Verb. I., II., III. (rot); IV., V., VI. (violett); VII., VIII. (grünblau). Besonders gleichen



sich II. und III., sowie V. und VI. Im Original sind für diese acht Farbstoffe die Absorptionskurven wiedergegeben, und die Lage der Absorptionsmaxima im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet aufgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 63—66. 17/1. 1920. [10/11. 1919.] Lausanne, Organ. Univ.-Lab.)

ILBERG.

## E. Biochemie.

Emil Aberdalden, *Die Bedeutung von Emil Fischers Lebenswerk für die Physiologie und darüber hinaus für die gesamte Medizin*. Es wird die Art und Weise geschildert, wie EMIL FISCHER an wissenschaftliche Probleme herantrat der tiefgehende Einfluß, den seine Arbeiten auf die Physiologie und alle mit ihr zusammenhängenden Gebiete haben, sowie die Fruchtbarkeit seiner Ideen. (Naturwissenschaften 7. 860—68. 14/11. 1919. Halle a/S.)

PFLÜCKE.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des diabetischen Zuckers*. Der süße Geschmack *diabetischen Harnes* war in Indien bereits im 5. Jahrhundert n. Chr. bekannt. Erst DOBSON (zwischen 1772—1776) stellte regelmäßige Vorkommen eines *Zuckers* fest. In den zuerst 1606 in Paris gedruckten „Histoire maccaronique de Merlin Coccaie“ finden sich zwei Stellen, die auf eine Kenntnis des Vorkommens von Zucker im Harn schließen lassen. Ein Vergleich mit dem Original ergab aber, daß die Stellen in der Venetianer Ausgabe von 1585 fehlen, so daß anzunehmen

ist, daß sie aus dem Anfang des 17. Jahrhunderts stammen. (Chem.-Ztg. 44. 1. 1/1.)

JUNG.

**Karl Boreseh**, *Über den Eintritt und die emulgierende Wirkung verschiedener Stoffe in Blattzellen von Fontinalis antipyretica. (Mit besonderer Berücksichtigung der Alkaloide.)* Vf. hat früher (Ztschr. f. Botanik 6. 97) „Fettknäuel“ in den Blattzellen des Quellmooses beschrieben, die unter gewissen Einflüssen in Tröpfchen zerfallen (Emulgierung). Diese Einflüsse wurden jetzt, soweit sie chemischer Natur sind, eingehender untersucht. Der Zerfall kann durch Vertreter folgender Stoffgruppen herbeigeführt werden: *Alkohole, Phenole, Alkaloide* und deren Salze, *Ammoniak*, seine Salze u. Derivate. Den Alkoholen kommt von  $C_2H_5O$  an aufwärts Emulgierungsvermögen zu, wobei nicht ihre Capillaraktivität, gemessen an der Grenzfläche ihrer wss. Lsgg. gegen Luft, sondern vermutlich ihre Affinität zu den fettigen Bestandteilen der Knäuel maßgebend ist. Die Phenole dürften sich in der Wirkungsweise den Alkoholen anschließen. Das Emulgierungsvermögen fällt in folgender Reihe: *Thymol >  $\alpha$ -Naphthol > o-Kresol > m-Kresol > Phenol > Brenzcatechin > Resorcin > Hydrochinon > Pyrogallol, Phloroglucin*. Die Unfähigkeit einzelner Glieder zur Herbeiführung des Zerfalls beruht nicht auf Undurchlässigkeit der Fontinaliszellen für sie.

Die Alkaloide zeigen große Unterschiede der Wirksamkeit, zum Teil in Beziehung zu ihrem Durchdringungsvermögen. Am kräftigsten wirken Chinin, Cocain, Brucin, Strychnin, Kodein. Mit Morphin gelang keine Emulgierung, es dringt auch fast gar nicht in die Zellen ein. Die emulgierende Wrkg. der Alkaloide beruht möglicherweise auf einer Seifenbildung in dem fettreichen Substrate der Fadknäuel. Im Gegensatz zu Erfahrungen bzgl. der Tannatfällung im Zellsaft gerbstoffhaltiger Pflanzen liegen die für die Fettknäuel noch emulgierenden Grenzkonz. von freier Base und Salz eines Alkaloids sehr nahe zusammen, was sich durch die Durchlässigkeit der Fontinalisblattzellen auch für Alkaloidkationen erklärt. Das Emulgierungsvermögen sowohl der freien Alkaloide wie der Salze wird durch  $OH$ -Ionen verstärkt, durch  $H$ -Ionen bei verschiedenen Alkaloidsalzen beträchtlich geschwächt, ohne daß dabei deren Giftwrkg. gegenüber den Blättern aufgehoben wird. — Die Wirkungsart des Ammoniaks dürfte derjenigen der Alkaloide ähneln; von seinen Salzen emulgieren nur diejenigen, deren wss. Lsgg. alkalisch reagieren. (Biochem. Ztschr. 101. 110—58. 29/12. [25/10.] 1919. Prag, Pflanzenphysiolog. Inst. d. Dtsch. Univ.)

SPRIGEL.

## I. Pflanzenchemie.

**L. Rosenthaler**, *Beiträge zur Blausäurefrage. 4. Über die Samen von Schleicheria trijuga.* (3. Mitteilung. Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 57. 571; C. 1919. III. 958.) In den Samen der Sapindacee Schleicheria trijuga Willd. kommt freie Blausäure nicht vor, hingegen ein mit dem Öl durch Ä. oder Pae. ausziehbare, durch Lauge spaltbare Blausäureverb., die mit Amygdalin, Phaseolunatin oder Linamarin nicht identisch, jedenfalls überhaupt kein Glucosid, sondern möglicherweise ein Oxynitrid ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 58. 17—20. 8/1. Bern.)

MANZ.

**H. Thoms**, *Über das fette Öl aus den Beeren des Bergholunders (Sambucus racemosa L.).* Das Samenöl des Bergholunders ist von dem Fruchtfleischöl desselben chemisch u. physiologisch verschieden. Das Samenöl ist im Gegensatz zum Fruchtfleischöl ein trocknendes Öl u. besteht im wesentlichen aus den Estern der Linol-, Linolen- u. Ölsäure, vielleicht auch der Isolinolensäure, sowie der Palmitin- und Stearinsäure.

Die Öle wurden mit alkoh. Kalilauge verseift, und die Fettsäuren nach der Bleisalz-Benzolmethode in feste und fl. getrennt. Die fl., ungesättigten Säuren wurden im Vakuum fraktioniert und dann durch Elementaranalyse, SZ., Jodzähl,

Hydrierung, Permanganatoxydation u. Bromierung identifiziert. Die physikalischen und chemischen Konstanten der Öle wurden bestimmt. Das Samenöl besitzt brechennerregende Eigenschaften u. Abführwrkg. das Fruchtfleischöl nicht. Durch Erhitzen auf 200° (auch im geschlossenen Rohr in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre) können jenem die genannten Wrkgg. entzogen werden. Schon beim h. Pressen der Samen verliert es an Toxizität. Hieraus erklärt sich die verschieden starke Wirksamkeit des nach verschiedenen Methoden aus den Samen gewonnenen Öles.

Weitere Unterss. sollen erweisen, ob der naheliegende Schluß, daß das giftige Prinzip nicht flüchtig ist, berechtigt ist. Für die Annahme, daß, ähnlich wie beim Ricinusöl, in dem Samenöl des Bergholunders eine ungesättigte Oxysäure vorliege, auf welche die Brech- u. Abführwrkg. zurückzuführen sei, konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Auch wurden fremdartige stickstoff- oder schwefelhaltige Stoffe, die für die Wrkg. verantwortlich gemacht werden könnten, nicht entdeckt. Nicht von der Hand zu weisen ist die Annahme, daß die spezifische Wrkg. des Samenöls durch Isomere der ungesättigten Säuren hervorgerufen wird, die leicht veränderlich sind und schon durch Erhitzen in unschädliche Stoffe umgelagert werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 29. 598—627. 29/11. [6/11.\*] 1919. Berlin, Pharm. Inst.)

BACHSTEZ.

Rodger James Manning und Maximilian Nierenstein, *Der Gerbstoff des canadischen Schierlings (Tsuga canadensis, Carr.)*. Die von BÖTTINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1041) für den *Schierlingsgerbstoff* aufgestellte Formel C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>, die aus der Zus. des Bromabkömmlings, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>, hergeleitet wurde, kann nicht aufrecht erhalten werden, da bei dem angewendeten Bromierungsverf. nicht immer das gleiche Ergebnis erhalten wird; wenn aber BÖTTINGERS Prod. erhalten wird, so läßt sich dieses durch fraktionierte Fällung aus Aceton durch Chlf. in Anteile zerlegen, deren Br-Gehalt 40—48% beträgt. Auch der Gerbstoff selbst läßt sich fraktionieren, und die einzelnen Teile nehmen verhältnismäßig um so mehr Br auf, je kleiner der Phlobaphengehalt ist. Bei der Hydrolyse von gebromtem Schierlingsgerbstoff mit h. alkoh. KOH entsteht in 0,7—1,2% Ausbeute eine Säure C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br, Nadeln aus A., F. 143—145° (CO<sub>2</sub>-Entw.), die der Monobromquebrachilsäure (NIERENSTEIN, Collegium 1905. 69; C. 1905. I. 936) entspricht und vorläufig *Monobromtsuginsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>OBr(OH)·CO<sub>2</sub>H, genannt wird. — *Methylester*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br, Nadeln aus Chlf., F. 108—111°. — *Athylester*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, Nadeln aus A., F. 100—102°. — *Acetylderivat*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Br, Würfel aus A., F. 124—126° (CO<sub>2</sub>-Entw.). — Zur Isolierung des Gerbstoffs wird die Rinde von *Tsuga canadensis* mit Aceton ausgezogen und die erhaltene Lsg. nach Einengung zur Abtrennung des Phlobaphens in W. gegossen; die weitere Reinigung erfolgt durch Lösen des Rückstandes der Lsg. in A. und Fällen mit W. Bei diesen Arbeiten sind Temp. über 55° zu vermeiden, um die B. von Phlobaphen einzuschränken. Die letzte Reinigung ist nach NIERENSTEIN (LIEBIGS Ann. 388. 243; C. 1912. I. 1007) auszuführen. Der erhaltene Gerbstoff ist ein rotes, amorphes Pulver, beginnt bei 260—275° sich zu zers., l. in A., Aceton, Essigester, W. mit roter Farbe, enthält keinen Zucker, gibt mit FeCl<sub>3</sub> tiefgrüne Färbung; die Zus. schwankt in den einzelnen Fraktionen des Stoffes. Bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entsteht *Protocatechusäure*, Nadeln aus W., F. 191—194° (CO<sub>2</sub>-Entw.); mit alkoh. Ba(OH)<sub>2</sub> wird neben Protocatechusäure und *2,3-Dioxybenzoesäure*, die durch Krystallisation der mittels Diazomethan erhaltenen Methyläther getrennt werden, ein *Aldehyd*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>, Nadeln aus A., F. 125—126°, l. in viel Bzl., *Phenylhydrason*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, dunkelbraune Nadeln aus Eg., F. 191° (Zers.) erhalten, der durch KMnO<sub>4</sub> zu *Säure* C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus W., F. 214—216° (CO<sub>2</sub>-Entw.), *Methylester*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus Bzl., F. 152—153°, oxydiert wird. — Mittels Diazomethan *methylierter Schierlingsgerbstoff*, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -41° in Chlf., gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH neben

*Vanillinsäure* eine andere Säure, die durch  $\text{KMnO}_4$  zu *Hemipinsäure* oxydiert, durch alkoh.  $\text{KOH}$  bei  $60^\circ$  in *Opiansäure* übergeführt wird. Hiernach ist es möglich, daß im Schierlingstannin *Noropiansäure*,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{OH})_2^{1,2}(\text{CHO})^4 \cdot \text{CO}_2\text{H}^2$ , vorkommt, aus der einerseits *Protocatechusäure* und 2,3-Dioxybenzoesäure, nach der Methylierung aber auch *Hemipinsäure* und *Veratrumssäure* entstehen können. (Journ. Chem. Soc. London 115. 662—73. Juni [6/5.] 1919. Bristol. Univ. Chem. Abt. Biochem. Lab.)

FRANZ.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

H. Schröder, *Quantitatives über die Verwendung der solaren Energie auf Erden*. Vf. ermittelt einen Nährungswert für die während eines Jahres von der Vegetation der Erde zerlegte  $\text{CO}_2$ -Menge. Aus diesem läßt sich der *Energieverbrauch der assimilierenden Pflanzendecke* ableiten. Diese Zahl wird mit einer Anzahl Vergleichswerten zusammengestellt, nämlich der gesamten von der Sonne in einem Jahre ausgestrahlten Energie, der Einstrahlung am Rande der Atmosphäre, dem Energieverbrauch bei der Wasserverdunstung, der Leistung des gesamten fließenden W. der Erde, dem Energiewert der Weltkohlenförderung, der ausnutzbaren Wasserkräfte, der ausgenutzten Wasserkräfte, dem Arbeitsvermögen des Menschengeschlechtes. Es ergibt sich z. B., daß die gesamte Muskelarbeit in 11 Monaten so viel Arbeit leisten würde, wie die einstrahlende Energie in 2 Sekunden. Ein sehr wesentlicher Teil der gesamten Einstrahlung wird zur Wasserverdunstung verbraucht. Wenn auch der der Assimilation dienende Bruchteil der einstrahlenden Energie im Verhältnis zu dem zur Wasserverdunstung verwendeten unbedeutend erscheint, so ist die Akkumulation von Energie in den Pflanzen der Akkumulation im Wasserdampf doch fast gleichwertig, unter Einbeziehung verfossener geologischer Perioden (Steinkohle usw.) sogar bedeutend überlegen. Der Vergleich der Zahlen für assimilatorische Leistung und für Kohlenverbrennung bestätigt die oft ausgesprochene Behauptung, daß das heutige Geschlecht Raubbau schlimmerer Art mit der Kohle treibt. (Naturwissenschaften 7. 976—81. 19/12. 1919. Kiel.)

BYK.

Martin Jacoby, *Über den Formaldehyd als Übergangsstufe zwischen der eigentlichen Assimilation und der Kohlenhydratbildung in der Pflanze*. An Blättern von *Tropaeolum majus* wurde Vf. bei Einw. von formaldehydhaltiger Luft im Dunkeln eine Zunahme des Trockengewichts gegenüber den Kontrollen feststellen. Abnahme des Gehaltes an W. fand dabei nicht oder nur ganz unerheblich statt. (Biochem. Ztschr. 101. 1—6. 29/12. [24/9.] 1919. Berlin, Krankenhaus Moabit, Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

G. Ciamician und C. Ravenna, *Über das Verhalten einiger organischer Substanzen in Pflanzen*. XI. Mitteilung. (X. Mitteilung: Gazz. chim. ital. 48. I. 253; C. 1919. I. 377.) Der erste Teil der Arbeit behandelt den Einfluß verschiedener organischer Substanzen auf das Wachstum der Pflanzen. Der zweite Teil behandelt Autoxydationen. Die drei Methylamine zeigen im Gegensatz zum Ammoniak eine gewisse Giftwrkg., die mit der Anzahl der Methylgruppen zunimmt. Dagegen sind die quartären Basen weniger giftig, beeinflussen aber das Aussehen der Pflanzen außerordentlich charakteristisch u. vertiefen die Farbe der Blätter. Theobromin wirkt weniger giftig als Kaffein; Methylharnsäure wirkt im Gegensatz zur Harnsäure etwas giftig. Ebenso erwiesen sich verschiedene Alkylderivate des Piperidins giftiger als das Piperidin selbst. Kodein (Methylmorphin) ist giftiger als Morphin, Chinin giftiger als Cinchonin, Cocain giftiger als Atropin u. a. m. Der Einfluß von Methylgruppen auf die Giftwrkg. wurde auch an einigen aromatischen Verbb. bestätigt gefunden. Außerdem wurden noch einige Kohlensäurederivate untersucht. Cyanamid und Guanidin erwiesen sich als giftig, während

Harnstoff eine außerordentlich kräftige Entw. der Pflanzen bewirkte. Kaliumcyanid und Kaliumcyanat zeigten Giftwrkg. Der Einfluß der giftigen Substanzen zeigt sich sowohl in der B. als auch in der Hydrolyse der Stärke.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten die durch vegetabilische Enzyme beeinflussten Oxydationsvorgänge mit den von CIAMICIAN u. SILBER unter dem Einfluß des Lichtes beobachteten verglichen werden. Es ergab sich, daß diese Einflüsse nicht immer korrespondieren. So gibt Toluol durch Autoxydation am Licht Benzoesäure, wird aber von den Enzymen der Spinatblätter nicht verändert. Oxalsäure wird in beiden Fällen fast vollständig oxydiert. Bernsteinsäure liefert am Licht Glyoxal, Acetaldehyd, Essigsäure und Propionsäure, mit Enzymen nur Acetaldehyd und eine durch Emulsion spaltbare Verb. Milchsäure gibt am Licht Acetaldehyd und Essigsäure, mit Enzymen nur Aldehyd. Mandelsäure, die am Licht Benzaldehyd u. Salicylaldehyd liefert, gibt mit Enzymen eine Verb., durch deren Hydrolyse sie zurückgebildet wird. In einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre findet diese Rk. merkwürdigerweise nicht statt. Cumarin polymerisiert sich am Licht zu Hydrodicumarin, mit den Spinatenzymen nicht. Cyclohexanon, die Methylcyclohexanone und Menthone werden am Licht hydrolytisch zu den entsprechenden Fettsäuren aufgespalten und zu zweibasischen oder zu Ketonensäuren oxydiert. Mit Enzymen wurden keine zweibasischen Säuren derselben Art erhalten, sondern niedrige Fettsäuren u. zuweilen kleine Mengen Bernsteinsäure. Unter dem Einfluß der Enzyme findet also eine selektive Oxydation statt, die manchmal weiter, manchmal weniger weit geht, als unter dem Einfluß des Lichtes. Bemerkenswert sind die zuweilen beobachteten synthetischen Rkk. Versuche mit Benzoesäure zeigen, daß in der lebenden Pflanze eine viel energischere Oxydation stattfindet, als unter dem Einfluß der Enzyme toter Blätter. Das Oxydationsvermögen der Pflanzen u. besonders der lebenden wird nicht nur durch die gewöhnlichen Oxydasen bestimmt, sondern wahrscheinlicher durch protoplasmatische Enzyme, die in W. und anscheinend auch in Glycerin unl. sind. (Gazz. chim. ital. 49. II. 83—126. 10/11. [Jan.] 1919. Bologna.)

POSNER.

P. Metzner, *Über die Wirkung photodynamischer Stoffe auf Spirillum volutans und die Beziehungen der photodynamischen Erscheinung zur Phototaxis*. Erste Mitteilung. Die Verss. an Spirillum volutans u. einigen anderen lebhaft beweglichen Organismen unter Benutzung von Eosin, Erythrosin und Methylenblau als Sensibilisatoren zeigten, daß solche Organismen unter dem Einfluß photodynamischer Wrkg. ihre Bewegung verlangsamen und schließlich noch vor dem Tode der Zelle ganz einstellen. (*Paramaecium caudatum* zeigte sich weit widerstandsfähiger als die Spirillen.) Dauert die Lichtwrkg. nicht zulange, so ist völlige Erholung möglich, auch findet keine Summierung wiederholter, aber nur vorübergehend wirkender Belichtungen statt. Der photodynamische Tod ist aller Wahrscheinlichkeit nach als reine Erschöpfung, nicht als Vergiftung aufzufassen.

Als neue Wrkg. photodynamischer Stoffe wurde beobachtet, daß an sich nicht lichtempfindliche Organismen unter ihrem Einfluß phototaktische Bewegungen ausführen können. Zwischen der Auslösung solcher Bewegungen durch aktive Farbstoffe und durch endogene biologische Sensibilisatoren bestehen vielleicht funktionell engere Beziehungen. (Biochem. Ztschr. 101. 33—53. 29/12. [17/10.] 1919.)

SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Verschiedene Notizen über Hefe und andere Pilze*. a) Zur Hefenahrung mit Malzabsud; andere Stickstoffsubstanzen als Pilznahrung. Die günstigsten Resultate hat Vf. mit Malzabsud erhalten, besonders gegenüber der Harnernahrung. Die im Malz enthaltenen Amidkörper sind zugleich C- u. N-Nahrung für die Hefe. Harnstoff ist keine C-Quelle für Hefe. — Nach fünftägiger Einw. von 0,2%ig. Lsgg. von Kreatin, Hydantoin, Urethan,

Leucin, Sulfoharnstoff und Harnstoff wurden bemerkenswerte Unterschiede in der Wirkg. gefunden. Kreatin und Hydantoin wirken auf Algen (*Spirogyra*) sehr günstig; Urethan u. Leucin liefern zwar vollkommen gesunde Algen, deren Wachstum aber stehen geblieben ist. Die in Harnstoff gezogenen Algen zeigten keine Massenzunahme, sie waren meist dem Tode nahe, die Chlorophyllbänder waren stärkoleer, das Plasma war teilweise kontrahiert. Die in Sulfoharnstoff gezogenen Algen waren auch meist dem Tode nahe, zeigten aber in vielen Fällen noch Stärke. Den günstigen Effekt des Kreatins und Hydantoin's führt Vf. auf die im labilen Zustande vorhandene  $\text{CH}_2$ -Gruppe zurück. Guanidin, Harnstoff und Sulfoharnstoff ernähren wegen mangelnder  $\text{CH}_2$ -Gruppe nicht, sie wirken infolge ihrer basischen Natur schädlich. — Glykokoll ist eine C-Nahrung für *Spirogyra* u. für Schimmelpilze; für *Spirogyra nitida* u. für Hefe ist Glykokoll eine N-Nahrung. Äthylendiamin, Diacetonamin, Aceton eignen sich nicht zur Ernährung. Acetamid und Formamid eignen sich nicht zur Hefeernährung, dagegen ist Acetamid eine gute Kohlenstoffquelle für Pilze. Indol und Skatol eignen sich nicht zur Ernährung. — Pikrinsäure, als freie Säure oder als Kaliumsalz, kann weder Pilze, noch Algen als Nahrung dienen; sie wirkt auf Algen noch giftiger, als auf Pilze. — Dicyan wirkt stark giftig; in bezug auf Nährkraft ist weder für Pilze, noch für grüne Pflanzen etwas zu erhoffen. — Methylamin, Trimethylamin, Äthylamin und Propylamin sind N-Quellen für Pilze.

b) Kann der Benzolkern zur Hefen- und Pilzernährung dienen? Im allgemeinen ist der Benzolkern untauglich für die Ernährung. Verss. wurden mit Phenol, Kresol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Gallussäure, Tannin, Saccharin angestellt. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

c) Versuche über organische Ernährung der Gerste mit Sulfitablauge und Harn. Die Düngung mit Harn und Sulfitlauge hat gute Erfolge gezeitigt, noch bessere, als die Düngung mit Ammoniak und Sulfitlauge. Für den Gerstenbau dürfte die Sulfitlauge Bedeutung gewinnen. (Vgl. Chem.-Ztg. 43. 64; C. 1919. II. 568.)

d) Nachtrag zu den Versuchen über Formaldehydbindung durch Fermente. Gleiche Verss. wie mit Emulsin (vgl. Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1919. 177; C. 1919. I. 661) wurden auch mit Diastase und mit Trypsin angestellt unter Wägung des Hexamethylen-tetramins; diese Verss. führten zu keinem Resultat. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 59. 1323—25. 20/12. 1919.)

RAMMSTEDT.

H. Will und Franz O. Landt blom, *Eine neue Torulaart, welche in Jungbier Trübungen verursacht*. Nach dem von H. WILL aufgestellten System der Torulaceen (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 46. 278; C. 1916. II. 673; Ztschr. f. ges. Brauwesen 40. 196) gehört die von den Vff. beschriebene *Torula* einem neuen Formenkreis innerhalb der II. Gruppe der Torulaceen an. Die neue Form ist *Mycotorula turbidans* WILL benannt worden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 42. 367—70. Wissenschaftl. Station f. Brauerei. München. 27/12. [Januar] 1919.)

RAMMSTEDT.

G. Sanarelli, *Über die Pathogenese der Cholera*. I. Mitteilung. *Die natürliche Abwehr des Bauchfells gegen Vibrionen*. (Veröffentlicht anlässlich des Jubiläums von E. METSCHNIKOFF.) Neben eingehender Darst. der geschichtlichen Entw. und Erörterung der verschiedenen Ansichten gibt Vf. eine genaue Beschreibung von Verss., über deren Ergebnisse bereits an anderer Stelle (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 69; C. 1919. I. 870) berichtet wurde. (Ann. Inst. Pasteur 33. 837—81. 3 Tafeln. Dez. 1919. Rom, Hygieneinst. d. Univ.)

SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

S. Weiß, *Über die Bedeutung des erhöhten respiratorischen Quotienten bei for-*

*cierter Atmung und erhöhter Muskelarbeit.* Vf. zeigt an einer großen Reihe von Verss., daß aus der Erhöhung des respiratorischen Quotienten unter den genannten Umständen nicht eine erhöhte Inanspruchnahme von Kohlenhydraten gefolgt werden darf, daß sie vielmehr restlos durch eine Ausventilierung von  $\text{CO}_2$  erklärt werden kann. (Biochem. Ztschr. 101. 7—32. 29/12. [5/9.] 1919. Budapest, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
SPIEGEL.

*Rietschel, Ernährungserfolge mit spontan gesäuerter Milch.* Vf. ist der Ansicht, daß die chemische, wie bakteriologische Theorie von der Schädlichkeit der sauren Milch als Säuglingsnahrung unrichtig ist. Bei Verss. an einer größeren Reihe von Kindern ist niemals eine Störung beobachtet worden, die allein auf die Säuerung der Milch zurückzuführen gewesen wäre. (Münch. med. Wchschr. 67. 35—36. 9/1. Würzburg, Univ.-Kinderklinik.)  
BORINSKI.

*Alexander Gabathuler, Der Abbau der Eiweißkörper einiger Milcharten in den gebräuchlichsten Genußformen durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin, unter Berücksichtigung von Elektrolyt- und Nichtelektrolytzusätzen.* Unter ausgiebiger Besprechung der vorliegenden umfangreichen Literatur wird gezeigt, daß die Ansichten über die bekömmlichste Form artfremder Milch weit auseinandergehen. Auch die bisherigen Verss. im Reagensglase haben zu widersprechenden Ergebnissen geführt, was bei gleicher Versuchsanordnung nur auf verschiedene Beschaffenheit der Milch zurückgeführt werden kann. Vf. hat deshalb in ausgedehnten Versuchsreihen die in Deutschland vorwiegend für die Säuglingsernährung in Betracht kommenden Milcharten — *Kuh-, Ziegen- und Frauenmilch* — und zum Vergleiche noch eine sterilisierte Milch (*Berner Alpenmilch*) und *Nestles Kindermehl*, die Kuh- u. Ziegenmilch teils roh, teils nach verschiedenartiger Erhitzung, auf ihre Verdauungsfähigkeit geprüft. Die Objekte wurden zu diesem Zwecke mit künstlichem Magensaft und Pankreatin, teils mit jedem für sich, teils nacheinander behandelt, und die Verdampfungswrkgg. durch Bestst. des Gesamt-N und des Amino-N ermittelt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt:

Die Eiweißkörper einer einwandfreien Rohmilch werden tiefergehender aufgespalten, als diejenigen einer erhitzten Milch, wobei diejenigen der Ziegenmilch durch die Einw. der Wärme für peptische Spaltung ungeeigneter werden, als diejenigen der Kuhmilch. Schon verhältnismäßig geringgradige Hitzeinww., wie sie bei den verschiedenen Pasteurisierungsverff. angewendet werden, erschweren die Aufspaltung durch Pepsinsalzsäure. Sowohl die Höhe, als die Dauer der Erhitzung finden ihren Ausdruck in einer weniger tiefgehenden Spaltung durch künstlichen Magensaft sowohl bei 2-, wie bei 24-stdg. Versuchsdauer. — Die Proteine verschiedener Milcharten und Milchpräparate werden durch gleiche Mengen Pepsinsalzsäure in verschiedenem Umfange aufgespalten. Bei 24-stdg. Einw. von Pepsinsalzsäure wird die Frauenmilch am tiefgehendsten aufgeschlossen; es folgen Ziegenmilch, Kuhmilch, Kindermehl und Alpenmilch; bei 2-stdg. Einw. kommt bei sonst gleicher Reihenfolge das Kindermehl an die zweite Stelle, nach Ansicht des Vfs. infolge der Ggw. der Eiweißkörper der Milch und des Weizenmehles, von denen diejenigen des letzten in den ersten 2 Stdn. weitergehend aufgespalten werden.

Durch 2-stdg. Einw. von Pankreatin auf das durch 2-stdg. Pepsinsalzsäurewrkg. entstandene Peptongemisch wurde die höchste prozentuale B. von Amino-N im Verhältnis zum Gesamt-N bei der Alpenmilch gefunden; dann folgen Frauenmilch, Kindermehl, Kuhmilch roh, Ziegenmilch roh, Ziegenmilch gekocht und Kuhmilch gekocht. — Durch direkte Einw. von Pankreatinlsg. auf die untersuchten Milcharten u. -präparate wurden die Eiweißkörper weitgehend aufgespalten, am meisten bei der Alpenmilch, dann in der Reihenfolge Frauenmilch, Kindermehl, Ziegenmilch roh, Ziegenmilch gekocht, Kuhmilch gekocht (2 Minuten) und Kuhmilch roh.

Die *Kuhmilchmolke* enthält weniger freie Aminogruppen, als Ziegenmilchmolke, 2,14 Amino-N zu 100 Gesamt-N gegen 3,57. Die Spaltung der Molkeneiweißkörper durch Pepsinsalzsäure ist bei Kuhmilch größer, als bei Ziegenmilch, bei gekochter Molke weitergehend, als bei roher. Auch durch Pankreatin geht die Spaltung bei Kuhmilch weiter, als bei Ziegenmilch, bei jener in rohem Zustande weiter, als in gekochtem, bei dieser umgekehrt.

$\frac{1}{4}$ -molekulare Zusätze eines Elektrolyten (NaCl) fördern die Spaltung der Eiweißkörper durch Pepsinsalzsäure bei Kuh- u. Ziegenmilch, wenigstens in rohem Zustande deutlich, während entsprechende Zusätze eines Nichtelektrolyten (Glucose) sie hemmen. 5%ig. Zusätze von NaCl u. Glucose hemmen beide. Die Spaltung durch Pankreatin wird durch  $\frac{1}{4}$ -molekulare Zusätze beider Stoffe geringgradig erhöht, durch 5%ig. Zusätze herabgesetzt, letztes durch Glucose stärker, als durch NaCl.

Die *Bakterien der Kefirgärung* vermögen die Spaltung der Eiweißkörper durch Pepsinsalzsäure zu fördern, doch erreicht sie nicht den Umfang wie in der entsprechenden Rohmilch. Der Anteil des filtrierbaren N zum Gesamt-N nach 24-stdg. Einw. von Pepsinsalzsäure ist bei der rohen Ursprungsmilch am größten, verkleinert sich durch das Pasteurisieren, wird durch Einw. der lebenden Kefirbakterien abermals etwas geringer und sinkt auf die Hälfte in der mit Bakterien versetzten, dann abermals aufgekochten pasteurisierten Milch. Die Aufspaltung der Eiweißkörper von fertig vergorenem Kefir ist eine etwas bessere. — Die lebenden *Bakterien der Yoghurtgärung* vermögen die peptische Aufspaltung der Milcheiweißkörper ganz bedeutend zu erhöhen, noch beträchtlich über die Spaltungsgröße der rohen Ursprungsmilch hinaus. Der Anteil des filtrierbaren N nach 24-stdg. Einw. von Pepsinsalzsäure ist bei der rohen Ursprungsmilch am größten, bei der mit lebenden Yoghurtbakterien versetzten am kleinsten, dabei im umgekehrten Verhältnis zur Höhe des Säuregrades im Filtrat. Fertig vergorener Yoghurt zeigt bei der peptischen Spaltung gleiche Verhältnisse, durch Hefezellen verunreinigter bedeutend weniger umfangreiche Aufspaltung durch Pepsinsalzsäure.

Sehr wahrscheinlich waren bei denjenigen Verss., wo gekochte Milch weitergehenden Abbau der Eiweißkörper aufwies, als rohe, Keime im Spiele, die hemmend auf die Spaltung einwirkten. Die praktische *Milchkontrolle* soll sich nicht mit der Feststellung der Keimzahl einer Milch begnügen, sondern auch die Art der Keime feststellen. Es bleibt ferner festzustellen, in wie weiten Grenzen die Verimpfung gewisser, den Eiweißabbau fördernder Bakterien (Milchsäurebildner) auf pasteurisierte Milch dem menschlichen, namentlich jugendlichen oder schwachen, Organismus Vorteile zu bringen vermag. (Fermentforschung 3. 81—192. 8/1. Davos, Lab. der Allg. Davoser Kontroll- u. Zentralmolkerei A.-G.)

SPIEGEL.

**Robert Lenk**, *Zur Frage der Sensibilisierung in der Strahlentherapie*. Von RHORER (Dtsch. med. Wchschr. 44. 1394) ist empfohlen worden, tuberkulöse Lymphome nach ihrer Infiltration mit einer 10%ig. Jodkaliumlg. zu bestrahlen. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Ergebnis, daß das angegebene Verf. die Heilung eines Lymphoms nicht in merklicher Weise beschleunigt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 12—13. 1/1. Wien, Zentral-Röntgenlab. des Allgemeinen Krankenhauses.)

BORINSKI.

**A. Böttner**, *Zur Röntgentherapie der Polycythämie nebst einigen Bemerkungen zur Röntgentherapie der Leukämie*. Vf. empfiehlt bei Polycythämie eine systematische Röntgentiefenbestrahlung unter strenger Kontrolle des Blutbildes, besonders des Leukocytenbefundes. Bei der Leukämie wird ebenfalls zweckmäßig eine Bestrahlung des Knochensystems vorgenommen, dem hier jedoch eine intensive Milzbestrahlung vorausgeschickt ist. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 66—67. 15/1. Königsberg i. Pr., Mediz. Klinik der Univ.)

BORINSKI.



**Otto Strauß**, *Betrachtungen zur Strahlentherapie der chirurgischen Tuberkulose*. Eine dringende Empfehlung der Strahlentherapie zur Behandlung der Knochen- u. Gelenktuberkulose. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 39—41. 8/1. Berlin, Röntgenabteil. der Kaiser WILHELM-Akademie.)

BORINSKI.

**Wolfgang Heubner**, *Die „physikalische Theorie“ der pharmakologischen Wirkungen. Bemerkungen zu I. Traubes Abhandlung*. (Vgl. TRAUBE, Biochem. Ztschr. 98. 177; C. 1920. I. 95.) Kritik an der einseitig physikalischen Auffassung TRAUBES und der Art, wie er gegenteilige Forschungsergebnisse zu erklären sucht. „Ein lebendiger Organismus ist ganz gewiß kein Reagensglas, aber noch viel weniger ein Stalagmometer.“ (Biochem. Ztschr. 101. 54—61. 29/12. [13/11.] 1919. Göttingen, Pharmakol. Inst.)

SPIEGEL.

**C. G. Mac Arthur und G. D. Caldwell**, *Die spezifische Wirkung von Arzneimitteln auf Phosphatide*. Arzneimittel beeinflussen die Autooxydation von Lecithin. Eine der Möglichkeiten spezifischer Wrkg. besteht in der Beeinflussung der Oxydation im Gewebe. Obgleich gewisse Verb. (besonders Herzmittel) sich mit Herzlecithin verbinden, sind sie nicht spezifisch, da sie sich in derselben Weise mit Gehirmllecithin verbinden. Das würde darauf hindeuten, daß die besondere Wrkg. dieser Mittel auf einer Beeinflussung der Bestandteile der Zelle selbst, nicht aber des Phosphatids beruht; die Lipoide in der Oberfläche der Gewebszellen könnten aber bestimmend sein für die Menge Arzneimittel, die eintreten könnte. — Inwieweit die Phosphatide durch Zugabe von Arzneimitteln, wie Digitalis, Strophanthin, Veratrin, Convallamarin, Saponin, Aconitin, Strychnin, Kaffein, Theobromin, Chloral, Äther, Chlf., Phlorrhizin, Nicotin, Urethan, Cocainchlorhydrat, Morphinsulfat, Atropin, beeinflußt werden, wurde gemessen durch Änderung der zur Fällung der betreffenden Phosphatidemulsionen nötigen Menge Chlорcalcium (vergl. W. KOCH, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 2. 239). Die Fällungsgrenzen von Lecithinlsgg. durch Chlорcalcium sind verschieden, wenn verschiedene Salze der genannten Mittel angewandt werden. Bei einer vergleichenden Unters. muß man die freien Alkaloidbasen verwenden. Je größer die Konz. des Alkaloids ist, desto mehr davon tritt in Verb. mit dem Lecithin. Es ließen sich keine Anhaltspunkte dafür finden, daß Cuorin und Kephalin eher einer spezifischen Wrkg. unterworfen sind, als Lecithin. (Amer. Journ. Pharm. 89. 435—41. Oktober 1917. Chicago, Biochem. Lab.)

BACHSTEZ.

**Rudolf Decker**, *Die Bekämpfung postoperativer Durstzustände mittels Cesol-Merck*. Cesol (Herst. MERCK, Darmstadt) ist ein Derivat des Pyridins, das sich im W. gut lösen läßt und in Form von subcutanen Injektionen dem Körper einverleibt wird. Zur Bekämpfung von den nach Operationen auftretenden Durstzuständen hat es sich gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 66. 1491. 26/12. 1919. München, Hofrat Dr. DECKERS Sanatorium für Magen-, Darm- u. Stoffwechselkrankheiten.)

BORINSKI.

**Karl F. Beck**, *Behandlung des Erysipels durch Einführung von Jodionen in die Haut (Jodiontophorese)*. Die zur Jodiontophorese benötigte Apparatur, bestehend aus einer Stromquelle, Elektroden, Jodlsg. und Tupfer, wird beschrieben. Ferner werden Angaben über die Ausführung des Verf. gemacht. In einem Nachtrag wird darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, sich genau an die angegebene Methodik zu halten. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es sicher, daß das Erysipel durch die Jodiontophorese spezifisch beeinflußt wird. (Münch. med. Wchschr. 66. 1467—71. 19/12. 1919. München, Chirurg. Abt. d. Univ.-Kinderklinik.)

BORINSKI.

**G. Blank**, *Über Pyoktaninanwendung in der inneren Medizin*. Vf. empfiehlt bei Erkrankungen der Mundschleimhaut mehrmals täglich wiederholte Pinselungen mit 1%ig., wss. Lsg. von Pyoktanin oder Betupfen mit dem Pyoktaninstift. Bei Soor, Stomatitis in allen Formen hat sich Pyoktanin gleichfalls bewährt, wenn man

es in geringer Konz. Kamillentee, der als Gurgelwasser benutzt wird, hinzufügt. Ferner hat es günstige Wrkgg. bei Decubitus und bei der Spülbehandlung chronischer Schleimhauterkrankungen der Blase gezeigt. (Münch. med. Wchschr. 66. 1474—75. 19/12. 1919. München, Med. Abt. des Krankenhauses.) BORINSKI.

**J. Morgenroth und L. Abraham, Über chemotherapeutische Antisepsis. II. Quantitative Untersuchungen zur Tiefenantisepsis mit Vuzin.** (Vgl. J. MORGENROTH, Dtsch. med. Wchschr. 45. 505; C. 1919. III. 71.) Es wird über Verss. berichtet, deren Ziel war, eine rationelle Dosierung des Vuzins bei der Tiefenantisepsis zu ermöglichen. Die Versuchstechnik wird beschrieben. Aus den Verss. ging hervor, daß noch bei einer Konz. des Vuzins von 1 : 2000 eine vollständige Sterilisation eintritt, daß bei 1 : 4000 der weitaus größte Teil der Keime vernichtet ist, u. daß selbst bei 1 : 8000 und 1 : 16000 eine nachweisbare Keimverminderung eintritt. Als Mittelwert der Desinfektionswrkg. des Vuzins kann die Konz. 1 : 2000 angesehen werden bei Abimpfung nach 24 Stdn. Ferner zeigte sich, daß das Eucupin, dem im Reagensglas er. die halbe Wirkungsstärke des Vuzins zukommt, im Tiervers. nahezu auf gleicher Stufe mit dem Vuzin steht. Für die praktischen Zwecke der Tiefenantisepsis steht das Eucupin demnach nicht erheblich hinter dem Vuzin zurück. Vergleichende Verss. mit Chinin, Hydrochinin und Optochin ergaben, daß die Desinfektionswrkg. dieser drei Verb. kaum nennenswert ist. Verss., konz. Lsgg. des Vuzins mit Hilfe von A. herzustellen, führten zu der Beobachtung, daß wss., auch mit A. versetzte Vuzinlsgg. nicht haltbar sind, und zwar in der Weise, daß eine erhebliche Abschwächung im Tiervers. auftritt, der eine solche im Reagensglasvers. nicht parallel zu gehen braucht. Vuzin- und Eucupinlsgg. müssen daher täglich neu hergestellt werden. Nimmt man den Mittelwert für die Desinfektionskraft des Vuzins, 1 : 2000, zum Ausgang, und macht die Annahme, daß bei Chinin, Hydrochinin und Optochin eine Verdünnung 1 : 50 zur vollständigen Desinfektion des Unterhautbindegewebes genüge, so ergibt sich, daß die drei genannten Verb. ca. 40-mal schwächer wirken als Vuzin. Dividiert man den im Reagensglasvers. gewonnenen Desinfektionswert durch denjenigen in vivo, so erhält man einen Quotienten, den Vf. als den absoluten Desinfektionsquotienten bezeichnet. Für das Vuzin wäre also die in vitro abtötende Konz. 1 : 8000 durch die im Bindegewebe noch voll wirksame Durchschnittsverdünnung 1 : 2000 zu dividieren. Der absolute Desinfektionsquotient betrüge dann  $\frac{1}{40}$ . Bei einem idealen Desinfektionsmittel müßte der Desinfektionsquotient ca. 1 sein. Die Desinfektionswrkg. wäre dann im Bindegewebe gleich derjenigen in vitro. Dies wäre nur möglich, wenn die betreffende Verb. überhaupt nicht oder nur sehr langsam resorbiert würde, oder aber wenn bei normaler Resorption ihre Wrkg. ungemein rasch erfolgte. Weiterhin würde dieser Wert 1 ausdrücken, daß eine nennenswerte Hemmung durch den Eiweißgehalt der Gewebsfl. oder durch Bindung an Gewebelemente nicht erfolgt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 57—60. 15/1. Berlin, Bakt. Abt. des Pathol. Inst. u. der Abt. f. Chemotherapie d. Inst. f. Infektionskrank. ROBERT KOCH.) BORINSKI.

**B. Ulrichs, Über kombinierte Gold- und Strahlenbehandlung bei der Drüsentuberkulose.** Die Goldbehandlung mit *Krysolgan* „Höchst“ eignet sich zur spezifischen Behandlung besonders für tuberkulöse Lymphome und Tuberkulide und ist der Tuberkulinbehandlung mindestens gleichwertig, wenn nicht überlegen. Die Goldwrkg. kann in wirksamer Weise durch Strahlenbehandlung (Quarzlampe u. Röntgen) unterstützt werden. Ein vorsichtiger Vers. mit Goldbehandlung ist bei Hilustuberkulose u. bei proliferativ entzündlicher Spitzentuberkulose (Erreger: Drüsenbacillus KOCH) empfehlenswert, bei schweren, exsudativ entzündlichen, bzw. käsigen Lungenprozessen (Erreger: Humanolongus SPENGLER, teils allein, teils in Mischinfektion mit Humanobrevis) zu widerraten. Abgesehen von einer schweren Komplikation durch fieberhaftes Ekzema erythematodes (Goldvergiftung), hat sich das

Krysolgam als völlig ungiftig erwiesen. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 14—16. 1/1. Finsterwalde, Krankenhaus.)

BORINSKI.

**Georg Rosenow**, *Heilung der Pneumokokkenmeningitis durch Optochin*. Beschreibung eines Falles von Pneumokokkenmeningitis, in dem durch zweimalige intralumbale Optochininjektion eine völlige Sterilisierung des Liquors erzielt, und die Kranke dauernd geheilt wurde. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 9—10. 1/1. Königsberg i. P., Med. Klinik d. Univ.)

BORINSKI.

**W. Kolle**, *Weitere Mitteilungen über Silbersalvarsan*. Die bisher bekannt gewordenen klinischen Erfahrungen mit Silbersalvarsan haben gezeigt, daß eine weitgehende Kongruenz zwischen den tierexperimentellen Ergebnissen und den Erfahrungen der Therapeuten besteht. Das Ag nimmt unter der Schwermetalen, die chemotherapeutisch in Frage kommen, eine Ausnahmestellung ein. Während die übrigen Schwermetallo (Cu, Au, Pt) zwar ebenso wie das Ag eine Aktivierung des Salvarsanmoleküls bewirken, geht mit dieser eine Erhöhung der Giftigkeit parallel. Das Ag dagegen verleiht dem Salvarsan keine erhöhte Giftigkeit, wohl aber eine verstärkte Wirksamkeit, die auf der spezifischen Wrkg. des Silbers und seiner Verbb. beruht. Bezüglich der Gefahrenschwelle steht das Silbersalvarsan höchstwahrscheinlich erheblich günstiger da als das Altsalvarsan, Neosalvarsan u. Salvarsannatrium. Vor dem Neosalvarsan hat das Silbersalvarsan den Vorzug, daß es sich nur sehr langsam oxydiert. Bedenken gegen eine kombinierte Behandlung mit Hg bestehen nicht im höheren Maße als beim Alt- u. Neosalvarsan. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 33—37. S/1. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.)

BORINSKI.

**F. Klewitz**, *Über Chinidin bei Vorhofflimmern*. Bei 15 mit Chinidin behandelten Fällen mit Vorhofflimmern wurde nur einmal ein nachhaltiger Erfolg beobachtet, während bei den übrigen Fällen eine Wrkg. nicht festgestellt werden konnte. Auf die Stauungserscheinungen hatte das Chinidin keinerlei Einfluß. In zwei Fällen zeigt das Chinidin eine ungünstige Wrkg. auf den Kreislauf. In einigen Fällen, in denen die Chiniditherapie versagte, wurden günstige Ergebnisse mit einer kombinierten Chinin-Digitalisbehandlung erzielt. (Dtsch. med. Wschr. 46. 8—9. 1/1. Königsberg i. Pr., Med. Klinik d. Univ.)

BORINSKI.

**W. Haug**, *Zwei Fälle von Luminalvergiftung*. Nach Darreichung von Luminal in Gaben von 0,1, die dreimal täglich verabfolgt wurden, trat in einem Fall 4 Wochen nach Beginn der Behandlung plötzlich unter hohem Fieber und blutig-schleimigen Durchfällen ein scharlachartiges Exanthem auf. Nach Aussetzen des Medikamentes trat Heilung ein. In einem zweiten Fall trat bereits nach 11-tägigem Luminalgebrauch hohes Fieber und scharlachartiges Exanthem ein, dazu reichlich schleimige Durchfälle ohne Blut; Albuminurie, schwere Beeinträchtigung des Sensoriums. Bei Aussetzen des Luminals schwanden wiederum die Erscheinungen. (Münch. med. Wchschr. 66. 1494. 26/12. 1919. Magdeburg-Sudenburg, innere Abt. d. Krankenanstalt.)

BORINSKI.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Albrecht Fruböse**, *Über den Einfluß des Natrium-, Kalium- und Calciumchlorids, sowie verschiedener Zucker auf die Automatie der glatten Muskulatur des Froschmagens*. Die Verss. wurden am ausgeschnittenen Muskelring des Froschmagens angestellt, der, ohne merklichen Unterschied zwischen Beibehaltung u. Entfernung der Schleimhaut, in RINGERScher Lsg. rhythmische Spontankontraktionen bis 2—3 Tage hindurch zeigt. Verminderung des NaCl-Gehaltes der Lsg. unter 3,05‰ bei Aufrechterhalten der Isotonie durch entsprechenden Zusatz von Traubenzucker verstärkt die Kontraktionshöhe und vermindert die Frequenz, Vermehrung hat den umgekehrten Einfluß. Der wechselnde Traubenzuckergehalt bietet nicht

den Anlaß zu diesen Veränderungen. Erhöhung des osmotischen Druckes wirkt im Sinne der Verminderung, seine Herabsetzung im Sinne der Vermehrung des NaCl-Gehaltes. Erhöhung des Gehaltes an KCl über die Norm hatte selbst bei gleichen Konz. sehr verschiedenen Einfluß, doch scheinen im allgemeinen kleine Mengen erregend, große lähmend auf die Kontraktionen zu wirken. Vermehrung des Gehaltes an CaCl<sub>2</sub> auf das Doppelte, zuweilen auch noch auf das Dreifache des Normalen erhöht die Kontraktionen, während noch höhere Konz. sie zu schädigen scheinen. Die Frequenz wird bei geringen und mäßigen Konz. nicht nachweisbar beeinflußt. Ausgesprochen gegensätzliche Wrkg. von K und Ca besteht demnach nicht. Vermehrt man den Gehalt an beiden gleichzeitig (bis zum Fünffachen), so tritt in der Regel Zunahme der Kontraktionshöhe ein, ganz ähnlich wie bei Verminderung des NaCl.

Bei konstantem Verhältnis der Ionenkonz. ist die Wrkg. von der absol. Konzentrationshöhe abhängig. Ist die Konz. von K<sup>+</sup> + Ca<sup>++</sup> in gleichen Verhältnis gegenüber derjenigen von Na<sup>+</sup> vermehrt, so ist bei höherem Gehalt an Gesamtionen die Frequenz höher, die Kontraktionshöhe geringer als bei niedrigerem. An der Kontraktionshöhe äußert sich ein Unterschied auch bei Verdünnung der RINGERschen Lsg. auf das Doppelte, falls der osmotische Druck durch Traubenzuckerzusatz aufrechterhalten wird, während sonst die Kontraktionen sehr schnell aufhören. — Ersatz von NaCl — bis zu 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> herunter — durch Lävulose, Rohrzucker oder Arabinose wirkt ähnlich, wie derjenige durch Traubenzucker, doch zeigen die einzelnen Kurven Abweichungen, besonders in der Frequenzerhöhung. Die einzelnen Zucker beeinflussen also die Automatie der glatten Muskulatur in spezifischer Weise. — Zusatz von Harnstoff (3<sup>o</sup>/<sub>100</sub>) wirkt an sich kaum schädigend. Ersetzt man aber das NaCl bis auf 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> durch Harnstoff, so lassen die Kontraktionen, wie bei stärkerer Herabsetzung des osmotischen Druckes, nach kurzer Zeit nach. Der Harnstoff dringt also offenbar in kurzer Zeit in die automatisch tätigen Zellen ein. (Ztschr. f. Biologie 70. 433—76. 2 Tafeln. 29/12. [11/8.] 1919. Marburg, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**A. Besredka**, *Über die Schutzimpfung gegen die typhoiden Erkrankungen auf peroralem Wege.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 33. 557; C. 1919. III. 891.) In Ergänzung u. Fortsetzung früherer Veröffentlichungen berichtet Vf. über Erfahrungen und Verss., deren Ergebnisse er folgendermaßen zusammenfaßt: Die subcutane Schutzimpfung gegen typhusartige Erkrankungen verleiht dem Menschen eine viel geringere Immunität als diejenige, die einer paroral erworbenen Erkrankung folgt. Beim Kaninchen verleiht Infektion mit lebendem Virus per os keine Immunität, auch nicht bei 10-tägigem Zwischenraum zwischen der Absorption des Virus und der Prüfung (im Gegensatz zu den Beobachtungen an Mäusen). Dagegen verhält sich das Kaninchen, wenn der peroralen Infektion eine Zufuhr von Galle vorausgeschickt wurde, wie der Mensch, indem es eine dauerhafte Immunität gewinnt.

Die Prüfung des so geimpften Kaninchens läßt die gleichen Antikörper erkennen, wie nach Schutzimpfungen auf jedem anderen Wege. Im Laufe der peroralen Immunisierung verschwinden diese Antikörper aus dem Blute, die erworbene Immunität ist also von dem Gehalte des Serums an Antikörpern unabhängig. Auch besteht kein Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen: Die Einführung von lebendem Virus ohne Galle erzeugt Antikörper ohne Immunität, das Umgekehrte tritt nach Einführung von erhitztem Virus mit Galle ein. — Auf die Einführung von lebendem Virus folgt eine starke B. von Agglutininen sowohl beim frischen Kaninchen als auch nach vorheriger Verzehrerung von erhitzten Bacillen für sich. Diese B. von Agglutininen nach Einführung des lebenden Virus ist viel geringer bei einem Tiere, das früher erhitzte Bacillen nebst Galle verzehrt hatte. Dieser Unterschied ist bedingt durch die Durchläsig-

keit des Darmes für das Antigen in den beiden ersten Fällen und die verhältnismäßige Undurchlässigkeit im letzten. Das Undurchlässigwerden des Darmes ist der Ausdruck seiner örtlichen Schutzimpfung: Das Kaninchen, dessen Darm für Typhus- oder Paratyphusvirus undurchlässig geworden ist, ist geschützt.

Die Mikrobenfütterungen können vervielfacht werden, sie können mit lebendem oder erhitztem Virus erfolgen, ohne daß das Tier Nutzen davon hat. Dagegen sichert eine einzige Verzehrerung von erhitztem Virus im Geleit von Galle dem Kaninchen eine feste Immunität. Diese tritt mit großer Schnelligkeit auf, was die Beteiligung von Antikörpern wenig wahrscheinlich macht. Diese künstliche Immunität beruht vielmehr, wie die natürliche, auf derjenigen der Darmwand. Ihr Mechanismus erklärt sich durch den Wechsel der Schranke, welche die Darmschleimhaut dem Virus entgegenstellt, u. die je nach den Umständen normal oder durch die Galle verändert ist. (Ann. Inst. Pasteur 33. 882—903. Dez. 1919.) SPIEGEL.

**Viktor Hufnagel**, *Therapeutische Hautimpfungen mit Altuberkulin*. Erwiderung auf die Ausführungen von WIDERÖE. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 66. 780; C. 1919. III. 579.) (Münch. med. Wchschr. 66. 1495. 26/12. 1919.) BORINSKI.

**Felix Klopstock**, *Die Immunisierung gegen Tuberkulose mittels Kaltblütertuberkelbacillen im Tierversuch*. Vf. faßt die Ergebnisse, die eigene Arbeiten und die Verss. anderer Autoren gezeitigt haben, folgendermaßen zusammen: Vorbehandlung mit Kaltblütertuberkelbacillen ruft in der Mehrzahl der Experimente eine Verzögerung im Ablauf der tuberkulösen Infektion hervor, schützt die Tiere aber nicht vor einer tödlich verlaufenden Infektion. Auch gegen eine natürliche Perlsuchtinfektion löst vorangegangene Behandlung mit Kaltblüterpassagentuberkelbacillen nur einen vorübergehenden Impfschutz aus. Behandlung tuberkulös infizierter Meerschweinchen mit Impfungen von Kaltblütertuberkelbacillen sind, selbst wenn die Kaltblütertuberkelbacillinjektionen bereits 6 Tage nach der Infektion mit virulenten Tuberkelbacillen einsetzen, auf den Ablauf der tuberkulösen Infektion ohne Einfluß. Heilungen der natürlichen Perlsuchtinfektion durch Behandlung mit Kaltblüterpassagentuberkelbacillen sind nicht bestätigt worden. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 6—8. 1/1. Berlin, Univ.-Poliklinik für Lungenkranke.) BORINSKI.

**Luise Bossert und Otto Bossert**, *Klinische Erfahrungen mit dem Friedmannschen Tuberkuloseheilmittel bei Kindern mit chirurgischer Tuberkulose*. Vff. berichten über ihre Erfahrungen an 40 Patienten und kommen zu dem Ergebnis, daß die Möglichkeit einer günstigen Beeinflussung chirurgischer Tuberkulosen durch das FRIEDMANNsche Mittel zwar besteht, daß aber häufig auch Mißerfolge und selbst Schädigungen eintreten. Sie sind der Ansicht, daß man auf das FRIEDMANNsche Verf. verzichten kann, weil die Luft und Sonnenbestrahlung mehr leistet. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 41—44. 8/1. Breslau, Univ.-Kinderklinik.) BORINSKI.

**Franz Blumenthal und Asta von Haupt**, *Immunisatorische Vorgänge bei der Trichophytie des Menschen*. Bei der tiefen Trichophytie lassen sich in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle komplementbindende Antikörper im Serum der Patienten nachweisen. Bei der oberflächlichen Trichophytie gelingt deren Nachweis nur ausnahmsweise. Im allgemeinen geht die Menge der Antikörper direkt proportional zu der Schwere der klinischen Erscheinungen. Allergierk. und Antikörperbildung verlaufen häufig, aber nicht immer, parallel. Einen wesentlichen Einfluß auf die Antikörperbildung zeigt die Vorbehandlung mit Trichophytinen. Sämtliche mit Trichophytin vorbehandelten Fälle zeigten bis auf einen Komplementbindung. Auf der Anregung der Antikörperprod. durch die Trichophytininjektion dürfte ein Teil ihrer therapeutischen Wrkg. beruhen. Die Rk. ist ebenso wenig wie die Allergierk. streng spezifisch. Sie kommt auch in Fällen von Sycosis non parasitaria und bei tuberkulösen Drüsen vor, auch geben einzelne Trichophytine mit syphilitischen Seren hin und wieder positive WASSERMANNsche Rk. Eine

reine Zellimmunität, die nur das Hautorgan betrifft und der Trichophytie eine Sonderstellung unter den Infektionskrankheiten einräumen würde, liegt nicht vor. Auch bei der Trichophytie spielen humorale Immunitätsvorgänge eine Rolle. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 37—39. 8/1. Berlin, Univ.-Klinik u. -Poliklinik f. Hautkrankheiten.)

BORINSKI.

**Oskar Fischer**, *Erfolgreiche Behandlung eines Falles von chronischem Nasenrotz mittels Autovaccinc*. Die Stellung der Diagnose in dem vorliegenden Fall durch serologische Unters. des Blutes, Nachweis von Rotzbacillen u. die Mallein-Augenprobe wird beschrieben. Durch Behandlung mit einer von MARXER hergestellten Autovaccine wurde Besserung des Leidens erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 73—75. 15/1.)

BORINSKI.

**W. Baumann**, *Das Verhalten des Liquor cerebrospinalis bei experimenteller Anämie und vitaler Färbung*. Bei experimenteller Hämolyse tritt das im Blut gelöste Hämoglobin nie in den Liquor über. Hierin besteht ein deutlicher Unterschied zu den Gallenfarbstoffen. Da es sich bei den Farbstoffen um Methylpropylpyrrol-derivate handelt, könnte der Hinderungsgrund für den Übertritt des Hämoglobins in der Bindung an das Globin zu suchen sein. Ebenso wie das Hämoglobin verhalten sich die untersuchten Farbstoffe Pyrrol- und Trypanblau. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 10—11. 1/1. Tübingen, Med. Klinik d. Univ.)

BORINSKI.

**W. Böttcher**, *Über die Bedeutung der Sekrete der männlichen, akzessorischen Geschlechtsdrüsen*. Das Sekret der akzessorischen Geschlechtsdrüsen des männlichen Individuums stellt ein Schutzkolloid dar, welches die spermatozide Wrkg. des sauren Vaginalsekrets mindestens so lange zu behindern vermag, daß die Spermatozoen Zeit haben, das Uterusinnere, welches alkalisch reagiert, zu erreichen. Da es das Ejakulat voluminöser macht, wird einem Teil des Ejakulats Gelegenheit gegeben, die in ihm enthaltenen Spermatozoen leichter an das Os uteri externum heranzubringen. Schließlich wirkt es durch seinen Gehalt an Chlornatrium lebensanregend und lebenserhaltend auf die Spermatozoen. (Münch. med. Wchschr. 67. 45. 9/1. Leipzig.)

BORINSKI.

## 6. Agrikulturchemie.

**A. Felber**, *Die Magnesia als Düngemittel*. Vf. beklagt, daß man bisher in der Pflanzenernährungslehre der Magnesia zu wenig Bedeutung beigelegt habe; daß die Magnesia vielmehr eine wichtige Rolle spiele, zeigt der Umstand, daß die Samen z. B. beträchtlich mehr MgO enthalten wie CaO. Die günstigen Resultate, die man namentlich in Holland mit schwefelsaurer Kalimagnesia erzielt habe, sprechen auch dafür, daß man bisher die Düngewrkg. der Magnesia unterschätzt habe. Diese günstigen Resultate in der Praxis wurden bestätigt durch eine Anzahl Düngungsvers. des Kalisyndikats mit Kaliumsalzen zur Prüfung der Wrkg. auf verschiedenen Böden; es zeigte sich, daß die höchsten Kartoffel- und Stärkeerträge durch eine neue Zusammenstellung (KCl + Kieserit, also schwefelsaures Magnesium) erzielt wurde. Vf. fordert daher, die Prüfung der Magnesiafrage energisch in die Hand zu nehmen; er verwirft die Lehre vom Kalkfaktor (bestimmte Beziehungen von MgO-Gehalt zu CaO-Gehalt), bestreitet, daß MgO CaO ersetzen könne, und will vorerst die Grundlagen richtiggestellt wissen, ehe weitere Schlüsse gezogen werden können. (Ernährung d. Pflanze 15. 73—75. 1.—15. Okt. 86—88. 1.—15. Nov. 1919. Berlin-Dahlem.)

VOLHARD.

**Friedrich Riedel**, *Die Ausnutzung der Hochofenabgase zur Kohlensäuredüngung*. Verss. größeren Umfangs mit Gewächshäusern und Freilandanlagen ergaben bei Zufuhr von Hochofenabgasen zwei- bis dreifach höhere Erträge als bei unbegasteten Pflanzen (Ricinus, Tabak, Tomaten, Gurken, Spinat, Rübstiel, Kartoffeln, Lupinen, Gerste). Die Kohlensäuredüngung ist viel wirksamer als selbst eine verstärkte

Bodendüngung aus Stallmist und Kunstdünger. Besonders bemerkenswert ist, daß durch die Begasung auch die Bodendüngung besser ausgenutzt wird. Die Kohlensäuredüngung kommt umso mehr zur Geltung, je besser der Boden ist. Die einfachen Betriebsverhältnisse solcher Kohlensäuredüngungsanlagen lassen das Verf. unter einigermaßen günstigen Umständen wirtschaftlich durchführbar erscheinen. (Stahl u. Eisen 39. 1497—1506. 4/12. 1919. Essen/Ruhr.) GROSCHUFF.

**R. Falck**, *Über die Bewertung von Holz- und Pflanzenschutzmitteln im Laboratorium und über ein neues Spritzmittel für den Pflanzenschutz.* Zur Bewertung des Wirkungsgrades von Holzschutzmitteln im Laboratorium werden gleichartige Holzklötzchen von bestimmter Größe mit abgemessenen Lsgg. bekannter Konz. getränkt, getrocknet u. dann einem entwickelten Schwammherde von best. Art u. Größe ausgesetzt. Die auf diesem Wege erhaltenen Werte stimmen mit den Ergebnissen der Praxis gut überein. Zum Schutz des Holzes ist eine 3—30 mal höhere Konz. der wirksamen Substanz erforderlich als etwa bei nährstoffreichem Agar- oder Gelatinesubstrat; daher scheiden Schwermetallsalze wie  $HgCl_2$ , usw. mit Rücksicht auf den Preis u. die korrodierende Wrkg. der an sie gebundenen starken Säuren auf die Holzfaser als Holzschutzmittel aus. Den hinsichtlich hoher Wirksamkeit, Haltbarkeit, Neutralität gegen die Holzfaser, Farbvermögen (zur Kontrolle), Geruchlosigkeit, geringer Giftigkeit für Mensch u. Tier zustellenden Anforderungen entspricht am weitgehendsten das Fluornatrium, ein spezifischer Giftstoff für die Mycelien höherer Pilze (Basidio-Mycceten), ferner von organischen Körpern das Dinitroorthokresol u. das 2,4-Dinitrophenol, welch letztere durch ihre zwar an sich geringe, aber in der Wärme stark vermehrte Löslichkeit die Möglichkeit einer leichten Einführung in das Holz u. einen geringen Verlust durch Auswaschen bei Regen etc. gewährleisten. Zur leichten Kontrolle der Schutzwrkg. mittels der Farbkraft hergestellte Mischungen beider Arten von Schutzmitteln kommen als Schwammenschutz RÜTGEUS (85—95 Tle. NaF, 5—15 Tle. Dinitrophenol etc.) und Basilit (NaF, Dinitrophenolanilin) in den Handel.

Die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden gewonnenen Kunstharze, wie Resinol M, sind für die Schwammbekämpfung infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit von z. geringer mycoider Wrkg., entfalten aber durch den hohen Grad von Klebkraft und Unabwaschbarkeit eine gleiche germicide Wrkg. gegen die Sporenkeimung saprophytischer u. fakultativ parasitischer Schimmelpilze wie die üblichen Spritzmittel z. B.  $Cu(OH)_2$ , indem sie bei verhältnismäßig geringem Hemmungswert den prophylaktischen Schutz der angreifbaren Organoberflächen der Pflanzen für lange Dauer erhalten. Zur Herst. von Resinolbrühen geht man von konz. Resinolsgg., mit 1 kg Resinolharz, 1 l  $^{10}/_{1}$ -n. NaOH (alkalisch), bzw. 1 l  $^{1}/_{1}$ -n. NaOH (alkaliarm) auf je 3 l W. aus. Zur praktischen Verwendung kommt entweder *Resinolalkalibrühe*, die aus einer Mischung von 300 g der alkal. Resinolsgg. auf 5 l W. u. 300 ccm  $CaCl_2$ -Lsg. 1,14 auf 5 l W. vor dem Gebrauch frisch bereitet wird, wegen ihrer seifenartig schäumenden Beschaffenheit, sowie ihrer rasch und vollständig unter Abscheidung von neutralem  $CaCO_3$  vor sich gehenden Zersetzung u. ihrer beträchtlicheren Adhäsionskraft für den Schutz schwer benetzbarer Pflanzen geeignet ist, oder *Resinolmagnesiabrühe* aus 300 ccm Resinolsgg. alkal. auf 5 l W. u. 125 g Bittersalz auf 5 l W. in Betracht, welche bei stärkster Hemmungswrkg. u. völliger Neutralität für die Behandlung empfindlicher, leicht zu schädigender Pflanzenteile empfohlen wird. (Pharm. Ztg. 64. 844—45. 24/12. 855—56. 31/12. 1919. Vortrag vor der Vereinigung für angewandte Botanik in Hann. Münden.) MANZ.

**G. Fingerling** und **K. Schmidt**, *Die Strohaufschließung nach dem Beckmannschen Verfahren.* I. *Einstuß der Aufschließungszeit auf den Umfang der Verdauung.* BECKMANN hat festgestellt, daß sich Stroh auch ohne Kochprozeß durch Behandeln mit NaOH in der Kälte aufschließen läßt; ein orientierender Vers. des Vfs. mit

Stroh, das BECKMANN selbst aufgeschlossen hatte, zeigte, daß ein Unterschied in der Verdaulichkeit zwischen k. und h. behandeltem Stroh nicht nachzuweisen war. Der zeitliche Verlauf der Aufschließung läßt sich in einer Titrier-, bezw. Ausbeutekurve bequem verfolgen. Da die Titrierkurve bereits nach etwa 2 Stdn. horizontal verläuft, so war anzunehmen, daß das Optimum der Verdaulichkeit bereits nach kurzer Einwirkungszeit erreichbar sei. Fütterungsverss. nach dieser Richtung zeigten folgendes Bild:

Es wurden verdaut in Prozenten:

	Organische Substanz	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser
Bei 3-tägiger Einwirkungszeit . . . . .	73,10	78,58	72,25
„ 12-stdg. „ . . . . .	71,22	60,30	80,94
„ 6- „ „ . . . . .	70,23	57,28	79,78
„ 3- „ „ . . . . .	68,05	57,58	77,50
„ 1½- „ „ . . . . .	59,33	48,10	69,21
Rohstroh . . . . .	45,68	40,15	58,02

3-stdg. Einw. liefert also bereits einen sehr hohen Grad von Aufschließung, der durch längere Behandlung nicht mehr wesentlich gesteigert wird. (Landw. Vers.-Stat. 94. 115—32. Okt. 1919. Möckern-Leipzig.) VOJNARD.

J. J. Ott de Vries, *Die Ursache der veränderten Milchleistung beim Übergang vom Weidegang zur Stallfütterung.* (BRED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 48. 324—25. [Aug. 1919]. — C. 1919. I. 1046.) HARTOGH.

Höfels, *Erfahrungen mit der Maisfütterung, Gerstefütterung, sowie Laub- und Reisigfütterung in Rumänien.* Vf. hat Schäden nach Maisfütterung bei Pferden nicht beobachtet. Da aber roher Mais schlecht verdaut wird, empfiehlt er, ihn unter geringem Salzzusatz 5 bis 8 Stunden zu kochen. Gerste steht bezgl. ihrer Bekömmlichkeit und Nährkraft zwischen Hafer und Mais. Laub- und Reisigfutter besitzen einen geringen Nährwert u. dienen im wesentlichen als Füllmittel. Nach Laubfütterung wurden bei 2 Pferden Darmreizerscheinungen u. Appetitlosigkeit beobachtet. (Dtsch. tierärztl. Wechr. 28. 15—16. 10/1.) BORINSKI.

## F. Bibliographie.

Fischer, E., *Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe* (1908—1910). Berlin 1919. gr. 8. VI u. 541 SS. Mark 36.

Fonze, D., *Précis de Toxicologie.* Paris 1919. 8. (Fr. 10.)

Fortini, V., *Elementi di Merceologia.* (2 volumi.) Vol. I. Torino 1919. in-8. gr. c. 207 figures. (L. 20.)

Fränkel, S., *Praktischer Leitfaden der qualitativen und quantitativen Harnanalyse* (nebst Analyse des Magensaftes). 3., umgearbeitete u. erweiterte Auflage. Wiesbaden 1919. 8. VIII u. 115 SS. mit 6 Tafeln. Pappband. Mark 5,60.

Fresenius, C. E., *Anleitung zur qualitativen Chemischen Analyse.* 17. Auflage, in Gemeinschaft mit H. Fresenius und E. Hintz neu bearbeitet von R. und L. Fresenius. Braunschweig 1919. gr. 8. XIII und 366 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 56 Figuren. Mark 33,60.

Fromm, E., *Einführung in die Chemie der Kohlenstoffverbindungen* (Organische Chemie). Lehrbuch für Anfänger. 2. Auflage. Tübingen 1919. gr. 8. IX u. 254 SS. mit 9 Figuren, Mark 10.

Grätz, L., *Die Elektrizität u. ihre Anwendungen.* 19., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Stuttgart 1919. gr. 8. XVI u. 788 SS. mit 709 Figuren. Halbleinband. Mark 16.