

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 10.

10. März.

(Wiss. Teil.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Harries, *Emil Fischer*. Nachruf. Würdigung der Persönlichkeit des großen Forschers. (Umschau 23. 609—12. 27/9. 1919.) PFLÜCKE.

Ernst Trendelenburg, *Emil Fischer in seiner Betätigung für die deutsche Wissenschaftspflege*. Schilderung des Wirkens EMIL FISCHERS für die Pflege der deutschen Wissenschaften, für die Entwicklung des naturwissenschaftlichen Unterrichts u. die Organisation der wissenschaftlichen Forschung. (Naturwissenschaften 7. 873—78. 14/11. 1919. Berlin.) PFLÜCKE.

Louis Lewin, *Eine toxikologische Erinnerung an Emil Fischer*. Veröffentlichung eines Briefes an den Vf., worin EMIL FISCHER seine langjährigen Beobachtungen über die Giftigkeit des Phenylhydrazins mitteilt. (Naturwissenschaften 7. 878—82. 14/11. 1919. Berlin.) PFLÜCKE.

Karl W. Rosenmund. *Emil Fischer*. Nachruf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 533—44. 1919.) J. MEYER.

Alfred Wohl, *Emil Fischer*. Nachruf. (Chem. Ind. 42. 269—76. 25/10. 1919. Danzig.) PFLÜCKE.

Delépine, *Notiz über das Leben und die Arbeiten von Gustave Bouchardat (1842—1918)*. Darst. seines Lebens und seiner Arbeiten nebst einer Liste seiner Publikationen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 521—41. Okt. 1919.) RICHTER.

Foth, *Gustav Heinzelmann zum Gedächtnis*. Nachruf für den am 13. Februar 1851 in Binz auf Rügen geborenen, am 29. Dezember 1919 gestorbenen langjährigen Mitarbeiter M. DELBRÜCKS am Institut für Gärungsgewerbe u. Schriftleiter des technischen Teiles der Ztschr. f. Spiritusindustrie GUSTAV HEINZELMANN. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 43. 25—26. 29/1.) RAMMSTEDT.

Rudolf Mewes, *Bemerkungen zur Ableitung der Grundformeln der Relativitätstheorie*. Der kurzgefaßte Inhalt deckt sich im allgemeinen mit den ausführlicheren Darlegungen in einer früheren Mitteilung. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 11. 69. 75; C. 1920. I. 25). (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 12. 6. Januar. Berlin.) SPLITTGERBER.

Ernst Kröber, *Zum Molekularzustand von Flüssigkeiten und Lösungen*. Auf Grund einer Unters. von MÜHLENBEIN (Ztsch. f. physik. Ch. 46. 867; C. 1904. I. 624) gewann es den Anschein, als ob in einem bestimmten Lösungsmittel gleiche Anzahlen von Molen verschiedener Stoffe immer gleiche Mole des Lösungsmittels ersetzen. Im Anschluß an diese Vermutung wurden die DD. normaler Lsgg. einer Anzahl fl. Stoffe in fl., fester Stoffe in fl. und in geringerem Umfange auch fester Stoffe in festen bestimmt und unter anderem auch die von einem Mol des gelösten Stoffes ersetzten Mole des Lösungsmittels berechnet. Es zeigte sich, daß die Zahlen der ersetzten Mole nur dann annähernd gleich sind, wenn die gelösten Stoffe nahe verwandten Stoffgruppen angehören, wie z. B. die Monoderivate des Benzols. Sonst werden verschiedene Mole des Lösungsmittels ersetzt. Die betreffenden Zahlen stehen ungefähr im Verhältnis der Molekularvolumina, und dies Verhältnis ist nur wenig abhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes und der Natur des Lösungsmittels.

Die mit dem Lösungsvorgang von fl. Stoffen in fl. verbundenen Volumänderungen sind gering, und ein bestimmter Einfluß der Stoffe als Lösungsmittel oder



als gelöster Stoff nicht zu erkennen. Bei Lsgg. von festen Stoffen in fl. sind die meist positiven Volumänderungen größer. In erster Linie scheinen sie auf die Änderung des Aggregatzustandes zurückzuführen zu sein. Dabei lassen sowohl Lösungsmittel wie auch gelöster Stoff meist ein charakteristisches Verhalten erkennen.

Der Ausdehnungs- und der Kompressibilitätskoeffizient gehen annähernd parallel mit der mittleren Atomkonzentration, dem reziproken Wert des mittleren Atomvolumens. Diese Größe bietet auch an sich einiges Interesse und dürfte für viele Untersuchungen geeigneter sein als das Molekularvolumen. Für homologe Reihen ist entsprechend dem konstanten Atomvolumen derselben die Atomkonzentration beim Siedepunkte nahezu konstant, und für alle anderen Stoffe, die nur C, H und O enthalten, schwankt sie nur innerhalb ziemlich enger Grenzen.

Es scheint möglich zu sein, auf Grund der Eigenschaften der Komponenten eines Gemisches, insbesondere auf Grund der Ausdehnungskoeffizienten, zu unterscheiden, ob Kontraktion oder Dilatation eintritt. In allen bekannten Fällen von Volumänderung ergab sich eine von der gefundenen Regel abweichende Volumänderung nur in drei Fällen, bei denen vermutlich chemische Vorgänge eine Rolle spielen. (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 641—92. 9/12. [7/5.] 1919.) J. MEYER.

Ernst Rosenbohm, *Über den Magnetismus von Metallammoniakten*. Die Unters. einer größeren Anzahl von komplexen Metallammoniakverbb. ergab, daß bei dem Übergange von Hexamminsalzen zu Verbb. mit weniger Amminogruppen der Diamagnetismus — und zwar sowohl die Suszeptibilität wie auch der Molarmagnetismus — mit der Verminderung dieser Gruppen abnimmt, bis zu den Salzen ohne ionogene Gruppe, wo er ein Minimum erreicht, und bei den Diamminen und noch mehr bei den Hexacidoverbb. wieder ansteigt. Bei den paramagnetischen Metallammoniakten wächst der Magnetismus entsprechend von den Hexamminen bis zu den Salzen ohne ionogene Gruppe an, erreicht dort ein Maximum und nimmt bei dem Eintritte weiterer Säurereste in die erste Sphäre wieder ab bis zu den Hexacidoverbb. Dies gilt aber bei den paramagnetischen Verbb. nur für die Suszeptibilität. In bezug auf den Molarmagnetismus gilt die Regel, daß sich sämtliche numerische Werte ohne Rücksicht auf den Verbindungstypus mit großer Genauigkeit um einige wenige ausgezeichnete Zahlenwerte gruppieren. Die cis- und trans-Formen einer Verb. sind magnetisch nicht zu unterscheiden. Die magnetische Suszeptibilität erweist sich so als ein sehr empfindliches Mittel zur Prüfung der Reinheit zweier isomerer Salze. Auf magnetischem Wege lassen sich auch weder geometrische, noch Spiegelbildisomerie nachweisen. Racemate haben von der aktiven Verb. verschiedenen Magnetismus. Bei rein koordinationsisomeren Verbb. treten magnetische Verschiedenheiten auf, so daß diese Isomerie sich magnetisch anders verhält als die geometrische und die Spiegelbildisomerie. Dieser Unterschied beruht vielleicht darauf, daß die beiden Zentralatome in den auftretenden Verbindungstypen magnetisch entgegengesetzt sind. Die Unters. der Erscheinung, daß von den beiden nahestehenden Metallen das eine dia-, das andere paramagnetische Ammoniakverbb. liefert, führte zu folgendem Satze: Metallammoniakte mit einer Metallvalenz, bei der die normalen Salze beständig sind, besitzen einen Magnetismus von der gleichen Größenordnung wie diese Salze. Metallammoniakte mit einer Metallvalenz, bei der die normalen Salze unbeständig sind, können sogar den entgegengesetzten Magnetismus besitzen wie die normalen Salze. Auf die Beobachtungen wird die WEISSsche Magnetonentheorie zur Deutung angewendet. (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 693—720. 9/12. [19/5.] 1919. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) J. MEYER.

Ernst Wagner, *Bericht über das kontinuierliche Röntgenspektrum*. (Vgl. *Ann. der Physik* [4] 57. 401; C. 1919. I. 417.) Der Bericht umfaßt qualitative Verss., und zwar: Das kontinuierliche Spektrum im LAUESchen Vers., das BRAGGSche



Spektrometer, die photographische Methode, die Schwärzungsunstetigkeiten des kontinuierlichen Spektrums auf der Bromsilberplatte. In quantitativer Hinsicht wird das kontinuierliche Spektrum bei konstanten Potentialen behandelt, und zwar die Minimalwellenlänge u. das Minimpotential, das Verschiebungsgesetz von DUANE und HUNT und seine Quantenbegründung, die experimentellen Bestätigungen des DUANE-HUNTSchen Gesetzes, der Einfluß des Potentials auf die Intensität und die Intensitätsverteilung im Spektrum, die Intensität u. Intensitätsverteilung im Spektrum in ihrer Abhängigkeit vom Metall der Antikathode. Endlich wird die Absorptionsspektralanalyse des Spektrums dargestellt. Kritisch bemerkt Vf., daß die auf Feststellung der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektrums gerichteten Unterss. mit der Absorptionsanalyse ihr Ziel nicht erreichten, u. zwar hauptsächlich infolge von Fehlern, die von zufälligen oder gewollten Unstetigkeiten in der wirksamen spektralen Intensitätsverteilung herrühren. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 190—230. 11/12. [22/7.] 1919.)

BYK.

E. Oliveri Mandalà, *Ionisationswärme und chemische Konstitution*. Aus den bisherigen Arbeiten (vgl. Gazz. chim. ital. 46. I. 398; C. 1916. II. 577) hatte sich keine sichere Beziehung zwischen Ionisationswärme und chemischer Konstitution ergeben. Eine nähere Betrachtung des Problems zeigt, daß die Ionisationswärme, die wir aus der Dissoziationskonstanten berechnen, abhängig ist von anderen Gleichgewichtskonstanten, welche in Lsg. existieren, und von der Wärmetönung derselben Gleichgewichte. Der Wert der Ionisationswärme kann daher nicht dazu dienen, intramolekulare Umlagerungen des Elektrolyten in Lsg. oder Umwandlungen anderer Art aufzuklären. Die Richtigkeit dieser Betrachtung zeigt Vf. rechnerisch an einigen Beispielen. So ergibt sich für eine Pseudosäure, daß der aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Wert der Ionisationswärme die algebraische Summe der thermischen Effekte der stattfindenden Rkk. ist. Auch für einen Depolymerisationsvorgang kann man zeigen, daß der in gleicher Weise bestimmte Wert der Ionisationswärme die Wärmetönungen der eventuell in Lösung existierenden Gleichgewichte enthält. (Gazz. chim. ital. 49. II. 176—80. 10/11. Palermo, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

K. K. Järvinen, *Über die Molekularattraktion. III. Die Zustandsgleichung*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 82. 555; C. 1914. II. 1294.) Die Abweichungen von der idealen Zustandsgleichung werden durch die Attraktion der Moleküle aufeinander erklärt. Für die Molekularattraktion hat Vf. früher die Gleichung  $F = m^2 k / r$ ,

abgeleitet u. kann mit Hilfe dieser Formel in der Zustandsgleichung  $p = \frac{RT}{v} \cdot f - p_a$

den Binnendruck  $p_a$  ableiten. Für einatomige Gase wird dann  $p_a = \frac{a}{v^2}$  und für

vielatomige Gase  $p_a = \frac{a}{v^{1/2} (v^{1/2} - 0,242b^{1/2})^2}$ . Nach dieser Gleichung berechnet,

ergeben sich die Binnendrucke stets viel kleiner als z. B. nach der Zustandsgleichung von VAN DER WAALS. Der kinetische Druck  $p_k = \frac{RT}{v} \cdot f$  wird nach

einem neuen Verf. theoretisch hergeleitet und eine Tabelle der  $f$ -Werte berechnet, welche gestattet, die Abweichungen von dem Drucke eines idealen Gases zu be-

rechnen.  $f$  ist auch für verschiedene Stoffe aus den Gleichungen  $f = \frac{p - p_a}{RT} \cdot v$

und  $f = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{v}{R}$ , welche letztere aus der Zustandsgleichung durch Differenzieren erhalten wird, berechnet worden. Die so erhaltenen  $f$ -Werte stimmen im

großen und ganzen mit den theoretischen überein. Die Abweichungen können



auf der Unvollständigkeit der Theorie beruhen. Es hat sich dann noch herausgestellt, daß  $b$  als mit der Temp. abnehmend betrachtet werden soll, wenn die Tabellen für  $f$ -Werte zu Rechnungen angewendet werden. Das bedeutet nicht, daß  $b$  in Wirklichkeit abnehmen muß. Nach den Tabellen können die Drucke mit guter Annäherung in weiten Intervallen berechnet werden. Auch die kritischen Daten und Werte wie  $\frac{v_k}{6}$ ,  $\frac{RT}{p v_k}$ ,  $\frac{dp}{dT}$  und  $\frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$  lassen sich gut berechnen.

(Annales Academiae Scientiarum Fennicae A. 12. Nr. 9. 3—40. 1919. [15/11. 1918] Wiborg. Sep. v. Vf.) J. MEYER.

K. K. Järvinen, *Über die Molekularattraktion. IV.* (Vgl. Annales Academiae Scientiarum Fennicae A. 12. Nr. 9; vgl. das vorst. Ref.). Das allgemeine Attraktionsgesetz  $m^2/k/r^n$  gilt nicht nur für Massen und Elektrizitätsmengen, sondern auch für die Molekularattraktion. Vf. zeigt, daß dem Exponenten  $n$  wahrscheinlich der Wert 5 zukommt. Die mit diesem Exponenten abgeleiteten Schlußfolgerungen stimmen mit der Erfahrung befriedigend überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 737 bis 742. 9/12. [19/3.] 1919. Wiborg.) J. MEYER.

K. K. Järvinen, *Der Sättigungsdruck, berechnet aus der Temperatur, Verdampfungswärme und dem Molekularvolumen der Flüssigkeit, unter Anwendung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes.* Nach der kinetischen Anschauung treten beim Gleichgewicht zwischen einer Fl. und ihrem Dampfe in der Zeiteinheit ebensoviel Moleküle aus dem Dampfe in die Fl. wie umgekehrt. Wenn man nun diese Anzahl und die dabei transportierten Energiemengen, welche beim Gleichgewicht natürlich auch gleich sein müssen, auf zwei Wegen berechnet, so bekommt man eine Funktion zur Berechnung des Sättigungsdrucks. Vf. hat dies unter Anwendung des MAXWELL'schen Verteilungssatzes getan. In Tabellenform wird die relative Anzahl der Moleküle angegeben, welche eine größere Geschwindigkeit als  $c$  hat. Außerdem wird noch die mittlere, sog. quadratische Geschwindigkeit berechnet, welche der mittleren Energie dieser Moleküle entspricht. Es wird dann berechnet, ein wie großer Teil der von innen gegen die Fl.-Oberfläche stoßenden Moleküle in den Dampf gelangt, wobei auf die früheren Unters. des Vfs. hingewiesen ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 737; vgl. das vorst. Ref.). Schließlich wird noch eine Gleichung abgeleitet für die relative Geschwindigkeit, welche die Dampfmoleküle im Mittel erlangen, wenn sie in die Fl. eintreten. Die abgeleiteten Formeln werden zur Berechnung der Sättigungsdrucke des Quecksilbers, des Sauerstoffs und des Stickstoffs angewendet. Die Übereinstimmung ist gut. (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 743—53. 9/12. [20/3.] 1919. Wiborg.) J. MEYER.

## B. Anorganische Chemie.

Irving Langmuir, *Isomorphismus, Isosterismus und Konvalenz. Aus der Oktetttheorie der Valenz* (vgl. Journ. Franklin Inst. 187. 359; C. 1919. III. 360) folgt, daß Verbb., die die gleiche Zahl von Atomen haben, auch die gleiche Gesamtzahl an Elektronen haben, die Elektronen selbst sind in gleicher Weise angeordnet. Verbb. oder Atomgruppen dieser Art sind *isoster*. Derartige Verbb. müssen bemerkenswerte Ähnlichkeit in bezug auf die physikalischen Eigenschaften besitzen, d. h. in bezug auf die Eigenschaften, die keine Trennung der Atome im Molekül bedingen. Aus den aufgestellten Tabellen ergeben sich folgende Isostere: 1.  $H^-$ , He,  $Li^+$ ; 2.  $O^{--}$ ,  $F^-$ , Ne,  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ; 3.  $S^{--}$ ,  $Cl^-$ , A,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ; 4.  $Cu^+$ ,  $Zn^{++}$ ; 5.  $Br^-$ , Kr,  $Rb^+$ ,  $Sr^{++}$ ; 6.  $Ag^+$ ,  $Cd^{++}$ ; 7.  $J^-$ , Xe,  $Cs^+$ ,  $Ba^{++}$ ; 8.  $N_2$ , CO,  $CN^-$ ; 9.  $CH_4$ ,  $NH_4^+$ ; 10.  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_3^-$ ,  $CNO^-$ ; 11.  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{--}$ ; 12.  $NO_2^-$ ,  $O_3$ ; 13. HF,  $OH^-$ ; 14.  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $PO_4^{--}$ ; 15.  $ClO_3^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $PO_3^-$ ; 16.  $SO_3$ ,  $PO_3$ ; 17.  $S_2O_6^{--}$ ,  $P_2O_6^{--}$ ; 18.  $S_2O_7^{--}$ ,  $P_2O_7^{--}$ ; 19.  $SiH_4$ ,  $PH_4^+$ ; 20.  $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{--}$ ; und 21.  $SeO_4^{--}$ ,  $AsO_4^{--}$ . In den Fällen, in welchen isostere Gruppen die



gleichen elektrischen Ladungen (isoelektrisch) haben, sind ihre Eigenschaften direkt vergleichbar;  $N_2$  und  $CO$ ;  $N_2O$  und  $CO_2$ ;  $KN_3$  und  $KNCO$  usw. sind in allen ihren physikalischen Eigenschaften nahezu gleich (in Paaren). Gemäß der Oktetttheorie ist zu erwarten, daß  $NaNO_3$  und  $CaCO_3$  gleiche Struktur und gleiche Krystallform besitzen, was auch der Fall ist. Folgende Fälle von *Krystallisomorphismus*, die durch die Theorie vorausgesagt sind, sind durch die veröffentlichten krystallographischen Unterss. bewiesen:  $NaF-MgO$ ;  $KN_3-KNCO$ ;  $KNO_3-SrCO_3$ ;  $KClO_4-SrSO_4$ ;  $NaHSO_4-CaHPO_4$ ;  $MnSeO_4 \cdot 2H_2O-FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  usw. Für die folgenden Fälle ergibt die Oktetttheorie ebenfalls Krystallisomorphie, es fehlen aber dahingehende Unterss.  $MgF_2-Na_2O$ ;  $K_2S-CaCl_2$ ;  $NaClO_3-CaSO_3$ ;  $KHSO_5-SrHPO_5$ ;  $Na_2S_2O_6-Ca_2P_2O_6$ ;  $Na_2S_2O_7-Ca_2P_2O_7$  usw. Die Theorie des Isosterismus erklärt einige Beziehungen in sehr einfacher Weise. Da Argon eine Isostere des Kaliumions ist und Methan eine Isostere des Ammoniumions, folgt, daß das Kalium- und Ammoniumion ähnliche Eigenschaften haben müssen, weil die physikalischen Eigenschaften des Argons und Methans nahezu die gleichen sind. In gleicher Weise folgt aus den Beziehungen des Argons zum Stickstoff, die nahe Verwandtschaft des  $CN$ -Ions zum Chlorion. Aus der Ähnlichkeit der Löslichkeiten der Nitrate und Perchlorate folgt die nahe Beziehung der Carbonate zu den Sulfaten. Aus den besprochenen experimentellen Ergebnissen folgt, daß die Krystallform von der durch die Oktetttheorie bedingten Struktur abhängt, demnach gibt die Theorie ein treues Bild der Konstitution der Krystalle. Die experimentellen Resultate rechtfertigen die folgenden Schlüsse: Die Konvalenz des Na, K, Cl in Chloriden ist gleich 0. Die Konvalenz des Zentralatoms ist 4 in Nitraten, Carbonaten, Sulfaten, Perchloraten, Phosphaten, Permanganaten, Chromaten, Selenaten, Arsenaten, Borfluoriden usw. Carbonate und Sulfit sind nicht isomorph, die Konvalenz des Zentralatoms beträgt 4, bzw. 3. Nitrate und Chlorate sind nicht isomorph, die Konvalenz des Zentralatoms der Chlorate beträgt 3. Die Anwendbarkeit der Oktetttheorie auf komplexe anorganische Verbb. wird weiter bestätigt durch die Fähigkeit, die folgenden Fälle von Isomorphie zu erklären:  $Na_2BeF_4$  und  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ;  $K_2SO_4$  und  $ZnJ_2 \cdot 4NH_3$ ;  $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$  und  $K_2FeCl_6 \cdot H_2O$ ;  $NaAlSi_3O_8$  und  $CaAl_2Si_2O_8$  usw. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die durch zahlreiche Tabellen erläuterten Ausführungen der Originalarbeit verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1543—59. Sept. [30,6.] 1919. Schenectady [N. Y.] Research Lab. of the General Electric Co.)

STEINHORST.

**Julius Meyer**, *Die Oxydation der schwefligen Säure durch Ferrisalze*. Im Anschluß an eine Unters. von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2072; C. 1920. II. 359) wird darauf hingewiesen, daß bei der Einw. von schwefliger Säure auf Ferrisalze nicht direkt  $H_2SO_4$  entsteht, sondern daß sich das Ferrisulfit in Ferrosulfat und Ferrodithionat umwandelt. Dieses Dithionat zerfällt dann erst beim Kochen in Sulfit und Sulfat. Da über die Vollständigkeit dieser Zers. nichts bekannt ist, ist möglicherweise die HOUBENSche Methode der Ferribest. nicht ganz einwandfrei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 77—78. 17/1. 1920. [3/12. 1919.] Organ. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

J. MEYER.

**Paul Pascal und Eugene Decarrière**, *Untersuchung der katalytischen Oxydation des Ammoniaks*. Es wurde die katalytische Oxydation des gasförmigen Ammoniaks durch Luft untersucht, indem die Form des Katalysators, die Reaktions-temp., die Dauer der Berührung mit dem Katalysator und die Zus. der gasförmigen Gemische variiert wurde. Der Katalysator befand sich in einem Quarzrohr, das von außen auf die gewünschte Temp. erhitzt werden konnte. Die Gase passierten nach der Katalyse mehrere Waschflaschen, die mit Natronlauge und mit Schwefelsäure zur Absorption der Stickoxyde und des Ammoniaks beschickt waren. Als Katalysator diente Platin in sechs verschiedenen Formen. Die Gasmischungen



reagieren mit merklicher Geschwindigkeit nur oberhalb bestimmter Temp., die von der Form des Platinkatalysators abhängen. Bei welligen Pt-Blättchen liegt diese Temp. bei  $145^{\circ}$ , bei zusammengeknitterten Blättchen bei  $170^{\circ}$ , bei einem Netz aus Pt-Draht von 0,05 mm und bei einem Bausch aus Draht von 0,02 mm bei  $240^{\circ}$ . Die Verbrennungstemp. wächst also mit der Krümmung der Oberfläche des Katalysators. Für jede Temp. und für jeden  $\text{NH}_3$ -Gehalt des Gases besteht ein Intervall, in dem die Oxydation ein Maximum liefert. Eine Vermehrung des  $\text{O}_2$ -Gehaltes des Gases scheint die Ausbeute an Stickoxyden zu erhöhen. Das Ammoniak, welches nicht zu Stickoxyden verbrannt ist, geht in Form von Stickstoff fort, ausgenommen, wenn die Temp. bei  $320^{\circ}$  liegt, und die Gasgeschwindigkeit gering ist. Dann können bis zu 60% unverändertes  $\text{NH}_3$  entweichen. Auch der zellenförmige Katalysator der Technik läßt  $\text{NH}_3$  vor allem bei tieferen Temp. hindurchgehen. Schließlich läßt auch der sehr feine, zusammengeballte Pt-Draht als Katalysator etwas  $\text{NH}_3$  durch. Das Ausbeutemaximum wird bei Temp. zwischen  $650$  und  $775^{\circ}$  erreicht und wächst mit zunehmender Oberflächenkrümmung des Katalysators. Das Ausbeutemaximum nimmt zugleich ständig von 100% bis 80–75% ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 489–507. September. [6/1.] 1919. Lille.)

J. MEYER.

Caillart, *Untersuchung der gemeinsamen Krystallisation der Nitrate des Kaliums und Ammoniums bei gewöhnlicher Temperatur.* Die Arbeit soll die Lücken der Unters. WALLERANTS (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 311; 1906. I. 1031) ausfüllen, der aus Schmelzen hergestellte Mischkrystalle von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  untersucht hat. Diese Methode leidet besonders an dem Übelstand, daß die Krystalle über den Bereich ihrer Beständigkeit hinaus im metastabilen Zustande erhalten bleiben. Vf. untersuchte daher die aus wss. Lsg. bei der konstanten Temp. von  $17^{\circ}$  entstandenen Mischkrystalle. Schwierigkeiten machte der große Unterschied der Löslichkeiten beider Salze und die schlechte Ausbildung der an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  reichen Mischkrystalle, die kaum gemessen werden konnten. Die kristallographische Unters. wurde daher durch die optische ergänzt. Besonders wurden die Löslichkeitskurve der Mischungen beider Salze und die Kurven der Zus. der Mischkrystalle, bezogen auf die Zus. der Mutterlauge, bestimmt. Beide Kurven, oder vielmehr Kurvenzüge, setzen sich aus 3 Teilstücken zusammen. Diesen Kurvenstücken entsprechen 3 Arten von Mischkrystallen: 1. Rhombische Krystalle mit 0–17,2 Molekülen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  von 100 Mol. der Mischung, vom Typus des Kaliumsalpeters. 2. Monokline Krystalle mit 55–94,5 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  von 100 Mol. der Mischung. 3. Rhombische Krystalle mit 98–100 Mol.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  von 100 Mol. der Mischung, vom Typus des Ammoniumsalpeters. Bei den den beiden Knickpunkten der Löslichkeitskurve entsprechenden Konz. fallen je zwei dieser Mischkrystalltypen aus. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 21–30. [10/1. 1918\*].) BISTER.

L. Rolla und G. Belladen, *Über die Nitrit-Nitratkomplexsalze des Thalliums.* Die Vf. haben die Analogie des Thalliums mit dem Blei in bezug auf die B. von Nitrit-Nitratkomplexsalzen untersucht. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf Bleinitrat hatte PETERS je nach den Mengenverhältnissen die drei Salze:  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ ,  $2\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$ ,  $4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ ,  $7\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Die Vf. haben zuerst die Einw. von Thalliumnitrit auf Bleinitrat und dann die Rk. zwischen Kaliumnitrit und Thalliumnitrat untersucht. Das Ergebnis war in beiden Fällen, daß, entsprechend ihrem elektrochemischen Verhalten, die Thalliumsalze keine Komplexe liefern, die denen des Bleies vergleichbar sind. Thalliumnitrit ist hellgelb und oxydiert sich an der Luft erst über  $120^{\circ}$ . Bei höherer Temp. zerfällt es in Thalliumoxyd u.  $\text{N}_2\text{O}_5$  unter gleichzeitiger Entw. von Stickstoff und Sauerstoff. Die spezifische Leitfähigkeit ist etwas niedriger als die des Nitrats. Es dissoziiert normal. Thalliumnitrit reagiert wahrscheinlich mit



Bleinitrat unter B. von Nitrit-Nitrat, welches aber dann zusammen mit dem Reagens krystallisiert und isomorphe Mischungen liefert. Die B. von Doppelsalzen ist nicht ausgeschlossen. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf Thalliumnitrat in äquimolekularem Verhältnis wurde ein Salz  $Tl_2N_3O_8$  in Form von kleinen, orange-gelben Krystallen erhalten. Bei der Unters. mit Hilfe der spezifischen Leitfähigkeit wurde jedoch keine Andeutung für die B. eines Komplexes erhalten. (Gazz. chim. ital. 49. II. 217—24. 10/11. 1919. Genua, Inst. f. allg. Ch. d. Univ.) POSNER.

I. Bellucci, *Fluorsalze des dreiwertigen Mangans*. Vf. hat kürzlich (Gazz. chim. ital. 49. I. 209; C. 1919. IV. 990) gezeigt, daß die oxydimetrische Best. der salpetrigen Säure mit Permanganat bei Ggw. von Fluorionen in starker Konzentration nicht nach der Gleichung  $Mn_2O_7 \rightarrow 2MnO + 5O$ , sondern nach der Gleichung  $Mn_2O_7 \rightarrow Mn_2O_8 + 4O$  verläuft. Hierbei, wie bei der VOLHARDschen Manganbest. ist die Ursache der Anomalie die Tendenz des Mangans zur B. eines komplexen Mangansalzes vom Typus  $MnX_3$ . Vf. hat jetzt versucht, dieses Fluorsalz des dreiwertigen Mangans in festem Zustande zu isolieren. Wenn man zu einer gesättigten Lsg. von Kaliumpermanganat in 40%ig. Fluorwasserstoffsäure langsam festes Kaliumnitrit unter Kühlung zugibt, fällt in der Tat das Salz  $MnF_6K_3 \cdot H_2O$  in reiner Form als hellroter Nd. aus. Dasselbe bräunt sich am Licht bei Berührung mit Glas, indem letzteres angeätzt wird. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man zu einer Lsg. gleicher Gewichtsteile Manganocarbonat und Fluorkalium in starker Fluorwasserstoffsäure in analoger Weise Kaliumnitrit hinzufügt. Die salpetrige Säure wirkt also sowohl oxydierend als auch reduzierend. (Gazz. chim. ital. 49. 180—86. 10/11. 1919. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

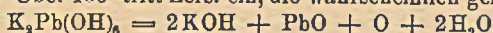
P. W. Bridgman, *Ein Vergleich gewisser elektrischer Eigenschaften von Blei und Uranblei*. Vf. untersuchte, ob die Änderung des elektrischen Widerstandes durch Druck, der Temp.-Koeffizient des Widerstandes und der spezifische Widerstand für gewöhnliches Blei und für radioaktives Blei (aus Carnotit) verschieden sind. Letzteres hatte das At.-Gew. 206,34 und enthielt etwa 76% des reinen Isotopen und 24% gewöhnliches Blei. Beide Bleisorten waren etwas verunreinigt durch Ag, das gewöhnliche Pb auch durch Spuren von Cu. Zur Ermittlung des Druckkoeffizienten wurde die Widerstandsabnahme bei Drucken bis zu 12000 kg/qcm (in Abständen von 1000 kg) bei 25 u. 85° gemessen. Die Differenz betrug bei 12000 kg für beide Bleisorten bei 25° nicht mehr als 0,02%, bei 85° nicht mehr als 0,03% der Gesamtabnahme; die experimentellen Fehlergrenzen liegen innerhalb 0,04%. Die bei Atmosphärendruck und den Temp. 25 u. 85° verglichenen Temp.-Koeffizienten unterschieden sich um nicht mehr als 0,06%. Die gleiche Differenz zeigten die Werte für den spezifischen Widerstand beider Bleiarten. Man kann daher behaupten, daß, wenn überhaupt die erwähnten elektrischen Eigenschaften sich für gewöhnliches u. radioaktives Blei unterscheiden, der Unterschied bedeutend kleiner ist, als der Unterschied der At.-Geww. Höchstwahrscheinlich gilt derselbe Schluß auch bzgl. der Kompressibilität und der Ausdehnung. Dies Ergebnis stimmt überein mit der Auffassung, daß die bei der Leitung des elektrischen Stromes in Betracht kommenden Vorgänge sich im äußeren Teil des Atoms abspielen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 351—53. Aug. [17/6.] 1919. HARVARD-Univ. JEFFERSON Phys. Lab.)

BUGGE.

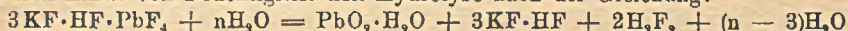
George L. Clark, *Eine kritische Studie über die Kalium- und Natriumdoppelsalze des Bleitetrafluorids als Quellen zur Gewinnung von Fluor*. Bringt man zu einer KOH-Schmelze bei 360°  $PbO_2$  in kleinen Mengen, so wird Kaliumplumbat gemäß der Gleichung  $3KOH + PbO_2 = K_2PbO_3 \cdot KOH + H_2O$  gebildet. Um Zers. zu vermeiden, wird die Rk. bei 100° ausgeführt, Temp. über 150° werden vermieden. In Ggw. von W. wird das wahre Kaliumplumbat, als Salz der Hexoxybleisäure,  $H_2Pb(OH)_6$  oder  $PbO_2 \cdot 4H_2O$  gebildet und hat demnach die Zus.  $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ .



Aus konz. Lsgg. resultieren im Vakuum wahre Krystalle. Das Salz ist kein wahres Hydrat, das W. kann nur unter Zers. ausgetrieben werden, demnach stellt das W. einen integrierenden Bestandteil des Moleküls dar, u. ist die Formulierung  $K_3Pb(OH)_6$  wahrscheinlicher. Über  $150^\circ$  tritt Zers. ein, die wahrscheinlich gemäß der Gleichung:



verläuft. Bei der Rk. sind zu große Mengen an W. zu vermeiden, da dann Hydrolyse eintritt. Das *Na-Plumbat* ist bedeutend weniger stabil. Das Salz  $Na_2PbO_3 \cdot 6H_2O$  wird aus 150 g NaOH, 300 g  $PbO_2$  und 75 g W. bei  $100^\circ$  erhalten. Das W. ist vor dem Zusatz von  $PbO_2$  zuzusetzen. — *Trikaliumbleihydrogenoctafluorid*,  $3KF \cdot HF \cdot PbF_4$ , resultiert durch Einw. konz. wss. HF auf das Plumbat. Man hört mit dem Zusetzen des Plumbats auf in dem Momente, wo die Ausscheidung von  $PbO_2$  eintritt. Man engt das klare Filtrat sorgfältig ein, bis gut gebildete Krystalle sich auszuschneiden beginnen, und stellt dann zur Vervollständigung der Krystallisation in einen Vakuumexsiccator. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle (monokline Nadeln) werden schnell zwischen Filtrierpapier getrocknet u. analysiert. Durch Einw. von Feuchtigkeit tritt Hydrolyse nach der Gleichung:



ein. — *Dinatriumbleihexafluorid*,  $2NaF \cdot PbF_4$ . Das aus NaOH und  $PbO_2$  im Verhältnis 2 : 1 hergestellte Na-Plumbat wird in 50%ig. HF gelöst, bis die Ausscheidung von  $PbO_2$  beginnt. Dies Salz bildet dicke, kurze Platten. Zur Herst. von Fluor stellt das Natriumdoppelsalz ein geeigneteres Ausgangsmaterial dar, als das Kaliumdoppelsalz, da aus letzterem erst die HF bei  $250^\circ$  entfernt werden muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1477—91. Okt. [9/4.] 1919. Nashville [Tenn.] VANDERBILT-Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über die Farben der Mineralien*. Unter den allochromatischen oder „gefärbten“ Mineralien, die im Gegensatz zu den eigenfarbigen oder iodochromatischen stehen, sind die primär gefärbten, d. h. solche, die ihre Färbung schon bei ihrer Entstehung angenommen haben, zu unterscheiden von den sekundär gefärbten, die eine Farbe erst nach ihrem Festwerden, z. B. durch Strahlung erhalten haben. Die primären Färbungen sind bedeutend stabiler, sie werden durch Temperaturerhöhung höchstens vorübergehend, durch Strahlung garnicht oder nur unwesentlich verändert, während die Färbungen der sekundär gefärbten Mineralien durch Hitze und Radium-, Kathoden-, Röntgen- oder ultraviolette Strahlen fortwährend reversibel verändert werden können. Die primär gefärbten Mineralien sind häufig durch isomorphe Körper gefärbt, z. B. Tonerde durch Chromoxyd, Magnesiasilicate durch Eisenoxydul. Das Färbemittel findet sich in fester Lsg. oder auch adsorbiert. Farbänderungen primär gefärbter Mineralien durch Temperaturerhöhung traten nur auf bei oxydierender oder reduzierender Einw. von Gasen oder durch Zerstörung des organischen Farbstoffs. Das Färbemittel ist oft in so geringer Menge vorhanden, daß es analytisch schwer, z. B. nur durch genaue spektralanalytische Unters., festzustellen ist. — Schwieriger ist die Unters. der sekundär gefärbten Mineralien. Diese werden als durch ein dilutes Pigment gefärbt angenommen. Organische Färbemittel kommen als dilute Pigmente nicht in Frage, da die bis zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzten sekundär gefärbten Mineralien ihre Färbung durch Strahlung wieder gewinnen. Der Einfluß der Strahlungen auf die sekundär gefärbten Mineralien ist sehr verschieden. Auch die Richtung der Farbenveränderungen in der Spektralfarbenreihe ist verschieden. Da analytische Methoden zur Feststellung der Natur der Pigmente versagen, so kann man nur Schlüsse ziehen aus dem Verhalten bei Temperaturerhöhung und Bestrahlung, im Verein mit der Synthese, welche letztere aber sehr



kritisch als Beweismittel verwandt werden muß. Reine Mineralien (abgesehen von den idiochromatischen) zeigen keine Färbungen, wie Verss. ergeben haben. Bei den scheinbaren Ausnahmen muß angenommen werden, daß die Reindarst. nicht gelungen ist. Dies stimmt überein mit dem Auftreten von Lumineszenzerscheinungen beim Bestrahlen natürlicher Mineralien. Die chemische Natur der färbenden Beimischungen ist in den meisten Fällen noch nicht aufgeklärt. Jedenfalls stehen die diluten Pigmente zu dem gefärbten Mineral in verwandtschaftlicher Beziehung, wahrscheinlich auch in chemisch-genetischem Zusammenhang, sie sind kolloider Natur, und die sekundär gefärbten Mineralien sind mit den kolloiden Lsgg. zu vergleichen. Die Theorie der Färbungen kolloider Suspensionen, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Größe und den optischen Eigenschaften der Teilchen, und ihre Anwendung auf die Mineralogie, sowie die wichtigeren Mineralien und ihre aufgeklärten oder vermutlichen dispersoiden Färbemittel werden im einzelnen besprochen. (Naturwissenschaften 8. 21—27. 9/1. Wien.) BISTER.

M. Hofsäss, *Über einen eigenartigen Fall rhythmischer Krystallordnung*. Es wird über einen eigenartigen Fall rhythmischer Krystallordnung mit Ringsystemen kleinster Radien berichtet. Bei Kohlenverbrennungen wurden die Verbrennungsprodd. in 20 ccm einer 0,1-n. Natronlauge geleitet, von der nach der Absorption ein Tropfen auf einem Objektträger getrocknet und mikroskopisch untersucht wurde. Bei Verbrennung eines künstlichen Graphits konnte so bei 500-facher Vergrößerung eine auffallende rhythmische konzentrische Krystallagerung beobachtet werden. Über die Ursache dieser Erscheinung läßt sich nur sagen, daß eine konzentrisch rhythmische Krystallordnung als Folge einer von Molekülen, bezw. Molekülkomplexen ausgehenden Kraftwrkg. nur dann möglich ist, wenn diese dynamisch ordnenden Kräfte nach allen Seiten hin gleichmäßig wirken. Exzentrische Ordnung der Krystalle ist die Folge polarer Wrkkg. (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 754—57. 9/12. [1/7.] 1919. Karlsruhe.) J. MEYER.

Rudolf Wegscheider, *Bemerkung über die Konstitutionsformeln des Kaolinit und anderer Silicate*. Während man meistens die Silicate als Salze von Polykieselsäuren auffaßt, in denen die Si-Atome durch O-Atome miteinander verkettet sind, nimmt GERBER (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 193; C. 1919. IV. 409) Atomketten an, in denen Si-Atome direkt miteinander verbunden sind. Gegen eine derartige Annahme direkter Bindung von Si-Atomen, die eine -O-O-Bindung im Molekül zur Folge hätte, sind aber Bedenken chemischer Natur zu erheben, da die Si-Bindung reduzierend, die O-O-Bindung oxydierend wirken müßte, während die Silicate eher indifferent sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 25. 352. 1/11. [5/9.] 1919. I. Chem. Lab. der Univ. Wien.) J. MEYER.

Anni Grünh, *Künstliche Zwillingsbildung des Magnetit*. Magnetitkrystalle aus dem Binnental und vom Malmberget in Schweden wurden einem Druck von 20000 bis 30000 Atmosphären ausgesetzt. In sämtlichen Präparaten wurden hierdurch Zwillingslamellen nach einer Gleitfläche  $K_1 = (111)$  erzeugt, wodurch die schon früher von O. MÜGGE (N. Jahrb. f. Mineral. 1889. I. 246) ausgesprochene Annahme über die B. der natürlichen Zwillinge des Magnetits durch Druck bestätigt wurde. Auf Grund der näheren Unters. der Zwillingskrystalle und von Strukturberechnungen wird festgestellt, daß bei dieser Schiebung des Magnetits sich weder die Atome, noch die Schwerpunkte von Atomkomplexen geradlinig in der Gleitrichtung bewegen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1918. 99—112. 22/2. 1919. Kiel, Miner. Inst.) BISTER.

P. Gaubert, *Übersicht über die neuen Mineralarten*. — *Ferri-Allophan*. Das Mineral von der Zus.  $\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  findet sich als braune kolloidale M. in Dolomitgesteinen in der Umgebung von Moskau. (F. A. NIKOLAEVSKI, Bull. Acad. St. Pétersbourg 1914. 147.) — *Voelkerit*. Bezeichnung der Apatite ohne Cl und ohne F. V. im Zillertal, Tal Calaveras, Santa Clara Co., Californien. Zus.



$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$  (AUSTIN F. ROGERS, Amer. Journ. Science, SILLIMAN 33. 475—82; Mineral. Magazine 17. 155). — *Holmquistit*. Lithiumhaltiger Glaucophan. V. in der Grube Nikopinz, Insel Utö (Schweden). Die Analyse und die daraus errechnete Zus. des Minerals wird mitgeteilt (A. OSANN, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1913. Abhd. 23; Journ. Chem. Soc. London 108. 645). — *Sheridanit*. Beschreibung, optische und chemische Eigenschaften, sowie Analyse des Minerals von der Zus.  $\text{H}_3\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$ . V. in einer Schieferschicht im Granit von Sheridan Cy, Wyoming (J. E. WOLFF, Amer. Journ. Science, SILLIMAN 34. 475). — (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 58—60. [14/3. 1918.\*]) BISTER.

L. Cayeux, *Überblick über die Eisenerze der armoricanischen Halbinsel*. Beschreibung der Erzlager der Nieder-Normandie, von Maine, Anjou und der Bretagne. Im allgemeinen sind die Erze kieselsäurereich, fast kalkfrei, etwas aluminiumhaltig, mit sehr geringem Mangan- und mittlerem Phosphatgehalt. Die Erzlager sind von sehr wechselndem Werte. Die technischen Schwierigkeiten der Verhüttung, derentwegen sie lange Zeit, besonders im Vergleich mit den lothringischen Erzen, für minderwertig gehalten worden sind, sind endgültig überwunden. Hinsichtlich der umfangreichen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 134—76. Dez. [Aug.] 1918.) BISTER.

J. Orcel, *Die Auripigment- und Realgarlager von Luceram und Duranus (Departement Secalpen)*. Zusammenfassung der älteren Beobachtungen über die Auripigment- und Realgarlager in der Umgegend von Nizza und Ergänzung durch eigene Studien. Der Auripigment von Luceram findet sich in großen Blöcken, bis zu 50 kg schwer, von blätteriger Struktur in Calcit- und Schwespatadern im Gault, im Berührungshorizont der unteren mergeligen Kreide mit dem Senon. Im Haufwerke werden einzelne schöne Krystalle gefunden, die manchmal lebhaft rote Realgareinschlüsse enthalten. Das Realgarlager von Duranus zeigt die gleichen geologischen Verhältnisse. Das Mineral findet sich stets als einziges Arsensulfid in körnigen MM. im mergeligen Kalkstein, seltener in langen Krystallen in den Calcitadern. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 176—80. [14/11. 1918.\*]) BISTER.

A. Lacroix, *Über die Existenz des Pseudobrookits in den Höhlungen der Basaltstalaktiten des La Réunion*. Der tätige Vulkan La Réunion auf der gleichnamigen Insel östlich von Madagascar zeichnet sich durch große Flüssigkeit seiner basaltischen Laven aus, deren erstarrte Ströme lange Tunnels und weite Grotten enthalten. Von den Wölbungen derselben hängen unzählige Lavastalaktiten herab, von denen die glühende Lava abtropft ist und schöne Stalagmiten erzeugt hat. Da die hierdurch erwiesene Dünflüssigkeit auf einen großen Gehalt an glasiger Materie schließen ließ, so konnte man a priori erwarten, daß die Stalaktiten aus glasigem Basalt bestehen. Dies ist aber nicht der Fall. Sie besitzen vielmehr einen sehr vollkommen kristallinen Bruch. Die dicken Stalaktiten besitzen keinerlei Besonderheiten in der mineralischen Zus. und Struktur und sind äußerlich ziemlich regelmäßig. Sie stellen eine hochkristallinische Facies des umgebenden Gesteins dar mit einer Tendenz zur doleritischen Struktur. Im Gegensatz hierzu ist die Oberfläche der Stalagmiten und der schlanken gewundenen und aufgebauchten Stalaktiten von einer Magnetitzone gebildet, an die sich im allgemeinen von großen Plagioklasleisten umhüllte Augitkrystalle anlehnen. Die Krystalle werden nach dem Innern der Säulen zu immer größer. Die Plagioklasse und der Augit besitzen sehr gut ausgebildete Formen und sind gleichzeitig auskristallisiert; ophitische Verwachsungen sind häufig. Trotz gleicher chemischer Zus. mit dem normalen Gestein fehlt in diesen BB. der Olivin. Dies ist so zu erklären, daß die geringe Menge möglichen (virtuellen) Peridot, welche die Berechnung zum Ausdruck bringt, in der glasigen M. im potentiellen Zustande verborgen bleibt, während bei der langsam fortschreitenden Verfestigung des Gesteins bei abnehmenden Temp. die



der Krystallisation des Olivins günstigen Bedingungen vor der Krystallisation der Metasilicate erreicht werden. — Die langen, und besonders die röhrenförmigen Stalaktiten sind manchmal auf ein mehr oder weniger langes Stück hohl. Die Wände der Höhlungen sind mit glänzenden Plagioklas- und Pyroxenkrystallen gepflastert. Zwischen diesen Silicaten hat Vf. in einigen Stücken schöne Krystalle von Pseudobrookit gefunden, die sich von denen des Niveau grand au Mont-Dore nur durch ihre längere und dünnere Gestalt, ihre rothbraune Farbe und ihre Klarheit unterscheiden. Der Pseudobrookit hat gleichzeitig mit den Silicaten zusammen auszukrystallisieren begonnen. Der größte Teil hat sich aber erst nach der Verfestigung der anderen Mineralien gebildet, und zwar sicher durch pneumatolytische Einw. im Innern der Stalaktitenhöhlräume, da auf weniger als 1 mm Entfernung von der Innenwand keine Spur des Minerals mehr gefunden wird. Der Pseudobrookit ist also auch hier kein dem Magma entstammendes Mineral. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41. 183—86. [12/12. 1918.\*])

BISTER.

Th. Teumer, *Die Bildung der Braunkohlenflöze im Senftenberger Revier*. In den Tagebauen des Senftenberger Reviers beobachtet man gewaltige Baumstümpfe (Stubben) von Sumpfyypressen (*Taxodium*) und Mammutbäume (*Sequoja*), zwischen denen oft wirr durcheinander die offenbar von den Wurzelstümpfen getrennten Stämme liegen, und zwar sowohl am Hangenden wie am Liegenden, als auch in anderen Horizonten im Innern des Flözes. Die Stubben stehen in ausgesprochenen Horizonten, die einen schlagenden Beweis für die Autochthonie der dortigen Kohlenflöze liefern. Unter und über diesen Horizonten, sowie auch um die Holzbestandteile der Horizonte hat sich ausgesprochen erdig-stückige, holzfreie Braunkohle abgelagert. Vf. erklärt die Bildung dieser Horizonte durch ein plötzliches (instantane) Sinken des Gebiets oder einzelner Teile, dessen Betrag im Höchstfalle etwa 2 m gewesen ist, und womit ein scheinbares Steigen des Grundwasserspiegels verbunden gewesen ist. Zur Erklärung der Braunkohlenflözbildung ist daneben allerdings auch der langsame (säkulare) Senkungsvorgang nicht zu entbehren. Zuletzt muß man dann wieder einen Senkungsvorgang dafür verantwortlich machen, daß durch ein Absinken, das so schnell erfolgte, daß der Pflanzenwuchs damit nicht mehr Schritt halten konnte, die Flözbildung aufhörte, und anorganische Ablagerungen in einem Seebecken zum Absatz kamen. Der Vergleich der Braunkohlenflözbildung mit der einer rezenten Wiesentorfanhäufung oder auch einem Zwischen- und Hochmoor hält Vf. für unzutreffend; vielmehr wurde das gesamte Braunkohlenflöz durch ein Sumpfyypressenwaldmoor erzeugt. (Braunkohle 18. 577 bis 579. 31/1.)

ROSENTHAL.

Die neu erbohrte Erdgasquelle in Neuengamme bei Hamburg. Nachdem die alte, im Jahre 1910 in Neuengamme erbohrte Erdgasquelle zum Erliegen gekommen war, ist neuerdings eine neue Bohrung in einer Entfernung von etwa 10 m von der alten niedergebracht worden. Diese neue Bohrung hat in einer Tiefe von 280 m die gasführende Schicht erreicht. Der Gasdruck der neue Quelle beträgt geschlossen 8,6 Atm., bei fließender Quelle anfangs 7,4, jetzt 6,4 Atm. Die tägliche Entnahme beträgt jetzt etwa 100000 cbm. Das Gas enthält 97% Methan. Es wird in direkten Rohrleitungen nach den drei Hamburger Gaswerken geleitet und dort im Verhältnis von 1:3 mit einem aus Kohlen- und Wassergas bestehenden Mischgase gemischt. (Petroleum 15. 565—66. 1/2.)

ROSENTHAL.

## D. Organische Chemie.

R. Willstätter, *Über den gegenwärtigen Stand der aliphatischen Chemie*. Vortrag, gehalten in der allgemeinen Sitzung auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Würzburg am 7/9. 1919. (Ztschr. f. angew. Ch. 32. 329—32. 21/10. [10/9.] 1919. München.)

PFLÜCKE.



**A. Mailhe und F. de Godon**, *Katalytische Darstellung von gewöhnlichem Äther auf trockenem Wege*. Durch Überleiten von Alkoholdampf über entwässerten Alaun bei 180—195° wurden bis zu 71% der theoretischen Ausbeute an Diäthyläther erhalten. Bemerkenswert ist, daß das Gewicht des Katalysators von viel größerem Einfluß auf die Ausbeute ist als die Oberfläche; die Ausbeute steigt mit dem Gewicht. Sie hängt ferner stark von der Gasgeschwindigkeit ab. Bei Verwendung von wss. A. sinkt die Ausbeute (berechnet auf abs. A.); immerhin gibt noch ein A. von 60 Vol.-Proz. 30—40% Ausbeute. Die Vorzüge des Verfahrens liegen, abgesehen von dem billigen Preise und der Möglichkeit einer leichten Regenerierung des Katalysators, in der niedrigen Rk.-Temp., der Gewinnung eines sofort reinen Äthers, der völligen Ausnutzung des A. und der Verwendung wss. Alkohole. B. von Äthylen und Aldehyd findet bei richtig geleitetem Prozeß nicht statt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 565—68. Okt. 1919. [25/4. 1916].) RICHTER.

**J. Bancelin und G. Rivat**, *Über die Destillation wässriger Lösungen von Glykolchlorhydrin*. Bei der Dest. wss. Lsg. von sorgfältig gereinigtem Glykolchlorhydrin erhält man eine konstant sd. Fraktion vom  $K_{p,760}$  97,85° und  $D_{16} = 1,094$ , die 18,0% Cl enthält und daher der Zus. 41% Glykolchlorhydrin + 59% W. bzw.  $CH_2Cl \cdot CH_2OH + 6,5 H_2O$  entspricht. Das Präparat von GOMBERG (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1414; C. 1920. I. 196), der 42,5% Glykolchlorhydrin fand, enthielt wahrscheinlich etwas Äthylendichlorid, da der Vf. bei der Verwendung von technischem Ausgangsprod. auch 42,0% fand. Das unter 760 mm konstant sd. Gemisch läßt sich durch Dest. unter 50 mm ( $K_p$  35—36°), sowie durch Ausfrieren bei ca. — 12° teilweise entmischen, so daß kein definiertes Hydrat vorliegen dürfte, was auch nach den Resultaten der kryoskopischen und ebullioskopischen Unterss. und nach Viscositätsmengen wenig wahrscheinlich ist. Fraktionen von höherem Gehalt als 41% können durch Dest. nicht erhalten werden. Bei der Dest. einer 25%ig. Lsg. mit Wasserdampf wurden Fraktionen von höchstens 32,6% erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 552—60. Okt. [2/7.] 1919.) RICHTER.

**Rudolf Wegscheider und Helene Schreiner**, *Über Isoamylsulfoniumverbindungen*. Triisoamylsulfoniumjodid ist durch Addition von Isoamylsulfid u. Isoamyljodid bei Zimmertemp. nicht in praktisch brauchbarer Zeit zu gewinnen. Isoamylsulfid reagiert mit Jodäthyl weit rascher, als Äthylsulfid mit Isoamyljodid; die Bildungsgeschwindigkeit der Sulfoniumverb. aus den Bestandteilen scheint also in erster Linie von der Beweglichkeit des Halogens in der angewandten Halogenverb. abzuhängen. Die geringe Reaktionsfähigkeit der Isoamylhalogenide zeigt sich auch darin, daß die Umwandlung des Isoamylchlorids in Jodid nicht in derselben Weise ausführbar ist, wie beim Benzylchlorid. — Triisoamylsulfoniumjodid konnte in Form von Doppelsalzen erhalten werden. Die Zink- u. Cadmiumsalze haben die n. Zus.  $2A \cdot J + MeJ_2$ , das Quecksilbersalz dagegen die abweichende  $3A \cdot J + 2HgJ_2$ .

**Versuche**. Käufliches Amylsulfid erwies sich als nicht einheitlich. — Isoamylschoefelsäure wird durch Stehen eines Gemisches gleicher Gewichte Isoamylalkohol und konz.  $H_2SO_4$  über Nacht, Neutralisieren mit aufgeschlämmtem  $BaCO_3$  u. Verdampfen des Filtrats im Vakuum in 50% Ausbeute als Ba-Salz erhalten. — Zur Darst. von Isoamylsulfid sättigt man 90 ccm einer Lsg. von 8,5 g KOH in 225 ccm A. mit  $H_2S$ , vereinigt mit dem Rest, läßt mit 10 g Isoamyljodid über Nacht stehen und erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß; Ausbeute 94% der Theorie; oder man neutralisiert das aus 240 g Isoamylalkohol und 535 g konz.  $H_2SO_4$  erhaltene Reaktionsgemisch (s. o.) mit aufgeschlämmtem  $CaCO_3$ , macht das Filtrat mit  $K_2CO_3$  deutlich alkal., verdampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne und dest. den Rückstand mit  $K_2S$ -Lsg. aus 150 g KOH; Ausbeute 55 g. — Addition von Äthylsulfid an Isoamyljodid findet auch nach fünfmonatlichem Stehen nur in ge-



ringem Betrag statt. — Aus h. alkoh. Lsg. von Isoamyljodid, Äthylsulfid u.  $\text{HgCl}_2$ , scheidet sich hauptsächlich *Äthylsulfid-monomercurichlorid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{HgCl}_2$ , ab; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. geht dieses leicht in *Äthylsulfid-dimercurichlorid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{HgCl}_2$ , (farblose Krystalle aus A., F.  $127^\circ$ , zers. sich bei  $160^\circ$ ; durch h. W. zers.) über, das auch aus 1 Mol. Äthylsulfid mit 2 Mol.  $\text{HgCl}_2$  in alkoh. Lsg. entsteht. — Isoamylsulfid vereinigt sich mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  bei etimonatlichem Stehen z. T. zu einem dicken, in Ä. swl., in A. l. Öl, mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in 14 Tagen zu einem zähfl., beim Impfen erstarrenden Öl; *Methyläthylisoamylsulfidjodid*, im Vakuum krystallisiert, F. gegen  $60^\circ$ , zers. sich über  $80^\circ$ . — Die Rk. zwischen Isoamylsulfid u. Isoamyljodid verläuft beim Stehen oder Erhitzen außerordentlich träge.

Verss. zur Darst. von Triisoamylsulfid doppelsalzen mittels  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{SnJ}_2$  u.  $\text{AgJ}$  blieben ohne Ergebnis. — *Di-[triisoamylsulfid]-zinkjodid*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{S}_2\text{J}_2\text{Zn} = 2(\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{S} + \text{ZnJ}_2$ , entsteht aus 19 g  $\text{ZnJ}_2$ , 23,59 g Isoamyljodid und 21,52 g Isoamylsulfid bei 48-stdg. Erhitzen im Wasserbad, dann eintägigem Stehen; Krystalle (aus A. oder A. + Ä.), F.  $134^\circ$ ; ll. in k. A., aus h. W. unzers. krystallisierbar. — *Di-[triisoamylsulfid]-cadmiumjodid*,  $2(\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{S} + \text{CdJ}_2$ , aus je 1 Mol. Isoamylsulfid, Isoamyljodid und  $\text{CdJ}_2$  auf dem Wasserbad ( $\frac{1}{2}$  Stde.); gelbliche Nadeln (aus A.), F.  $126-127^\circ$ , ll. in Aceton und h. A., wl. in Bzl., wird durch h. W. zers. — *Tri-[triisoamylsulfid]-dimercurichlorid*,  $3(\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{S} + 2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 3(\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{S} + 2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , entsteht aus 1 Mol.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und 2 Mol. Isoamyljodid u. Isoamylsulfid bei 8-stdg. Erwärmen im Wasserbad ohne Lösungsmittel; hellgelbe Krystalle (mit A. verrieben), F.  $66-67^\circ$  zu trüber, bei höherer Temp. klarer Fl.; wl. in A., Ä. u. W. — Bei der analogen Rk. mit Wismutjodid entstehen anscheinend Gemische verschiedener Triamylsulfid-wismutjodide. — Die Rk. zwischen Isoamylsulfid und Isoamyljodid läßt sich anscheinend katalytisch beschleunigen; nach 3 tägigem Erhitzen von 30 g Isoamyljodid, 27 g Isoamylsulfid und 33 g molekularem Silber schieden sich 0,1 g nadel-förmiger Krystalle ab, wahrscheinlich  $(\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{S} + 2\text{AgJ}$ ; F.  $89-92^\circ$ , bei  $120^\circ$  trüb, bei  $180^\circ$  gelb und fest; l. in h. W. Außerdem entstehen geringe Mengen eines Öls, wahrscheinlich *Triisoamylsulfidjodid*,  $(\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{S} + \text{J}$ ; erstarrt allmählich, F.  $62-70^\circ$ , ll. in A., daraus durch Ä. ölig gefällt, l. in Bzl. und h. W. (Monatshefte f. Chemie 40. 325-39. 29/11. [10/7.\*] 1919. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

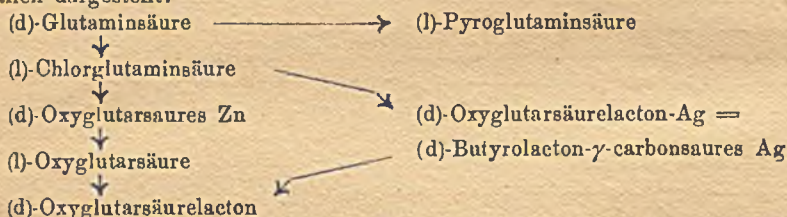
Iwan Bolin und Gunnar Linder, *Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Lichte*. FEHLINGSche Lsg. bestimmter Zus. wurde in flachen Glascolben aus sehr dünnem Glase oder in Quarzküvetten der Bestrahlung einer Bogenlampe von ungefähr 1800 Normaleinheiten ausgesetzt. Die infolge der Belichtung ausgefallenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Mengen wurden dann titrimetrisch bestimmt. Im Dunklen schied die FEHLINGSche Lsg. auch nach drei Monaten kein  $\text{Cu}_2\text{O}$  ab, so daß bei Lichtversuchen, die nur einige Stunden dauerten, keine Rücksicht auf die Dunkelverss. genommen zu werden brauchte. Der Temperaturkoeffizient bei der Belichtung im Glasgefäß ist gleich Null, während er im Quarzgefäß ungefähr gleich 1,2 ist. Bei der Belichtung im Glasgefäß zeigte es sich, daß die ausgeschiedene Menge  $\text{Cu}_2\text{O}$  proportional der Zeit war, daß die Rk. also von der nullten Ordnung war. Im Quarzgefäß ist die ausgeschiedene Menge anfangs ebenfalls proportional der Zeit. Aber nach 2 Stdn. 15 Min. stiegen Gasblasen, auf und die Reaktionsgeschwindigkeit wurde merklich vergrößert, um später wieder abzunehmen. Bei Belichtung im Glasgefäß endet die B. von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit dem Aufhören der Belichtung, während sie sich im Quarzgefäß auch eine Zeitlang im Dunklen fortsetzt. Durch Ggw. von Glucose wird die Ausfällung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  etwas verlangsamt, weil die Glucose wohl einen Teil der photochemisch wirksamen Strahlen absorbiert. Ändert man die Zus. der FEHLINGSchen Lsg. so, daß die Konz. des  $\text{CuSO}_4$  und des  $\text{NaOH}$  zunimmt, so wächst die



Reaktionsgeschwindigkeit, um dann wieder abzunehmen. Der abweichende Verlauf im Quarzgefäß kann darauf zurückgeführt werden, daß die kurzwelligeren Strahlen ( $< 350 \mu\mu$ ), die von dem Quarzgefäß, nicht aber von dem Glasgefäß durchgelassen werden, das freie Seignettesalze in reduzierende Stoffe zersetzen, die später  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausfallen. Das Seignettesalz muß von den kurzwelligeren Strahlen in anderer Weise zersetzt werden als von den langwelligeren. (Ztschr. f. physik. Ch. 93. 721—36. 9/12. [13/5.] 1919.)

J. MEYER.

P. Karrer und W. Kaase, *Beiträge zur „Waldenschen Umkehrung“*. Vff. haben aus der *d*-Glutaminsäure durch Substitution am asymm. C verschiedene Derivate hergestellt und ihre Rotationsdispersionskurven miteinander verglichen. Glutaminsäure wurde nach einem später zu beschreibenden Verf. in *l*-Chlorglutarsäure verwandelt. Diese wurde zum Zn-Salz der aktiven *Oxyglutarsäure* umgesetzt, aus diesem die freie *Oxyglutarsäure* und deren *Lacton* hergestellt. Das Zn-Salz der *Oxyglutarsäure* wurde mit  $\text{PCl}_5$  in die *l*-Chlorglutarsäure verwandelt. Durch Verseifen mit Silberoxyd wurde letztere in das Ag-Salz der *Butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure* und die freie Säure selbst übergeführt. Aus der Glutaminsäure wurde schließlich der *Pyroglutaminsäureäthylester* hergestellt. Die Übergänge sind nachstehend übersichtlich dargestellt:



Es wurden also bei den Umwandlungen Körper erhalten, die im Drehungsvermögen ziemlich regelmäßig zwischen *d* und *l* abwechseln. Eine Gesetzmäßigkeit läßt sich nicht erkennen. Aus den *Rotationsdispersionskurven* (im Original) sieht man, daß diese für Glutaminsäure, oxyglutarsaures Zn, Oxyglutarsäure, Oxyglutarsäurelacton und dessen Ag-Salz und auch für Pyroglutaminsäure alle nach einem Maximum zustreben, das im positiven Teile des Feldes liegt, gleichgültig, ob die Rotationsdispersionskurve selbst im positiven oder negativen oder in beiden Feldern verläuft. Darin dokumentiert sich offenbar irgend eine tiefere Verwandtschaft. Es wäre denkbar, daß die gleiche Richtungstendenz der Rotationsdispersionskurven auf einer gleichen Konfiguration am asymm. C-Atom beruht, u. daß somit alle obigen Verbb. konfigurat. gleichartig gebaut sind. Einzig die *l*-Chlorglutarsäure hätte die entgegengesetzte (linke) Konfiguration. Diese Arbeitshypothese wird durch gleichen Verlauf der Kurven von Glutaminsäure und Pyroglutaminsäureester einerseits und von oxyglutarsaurem Zn, Oxyglutarsäure, Butyrolactoncarbonsäure und deren Ag-Salz unterstützt. Die von CLOUGH (Journ. Chem. Soc. London 113. 526; C. 1919. I. 713) abgeleiteten Schlüsse stimmen mit den Ausführungen der Vff. gut überein. CLOUGH ist der Ansicht, daß  $\text{PCl}_5$  und Thionylchlorid aus aliphatischen  $\alpha$ -Oxycarbonsäuren ohne Konfigurationsänderung die  $\alpha$ -Chlorcarbonsäuren erzeugen. Dagegen soll durch Einw. von Nitrosylchlorid auf  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und bei Einw. von Silberoxyd auf  $\alpha$ -Chlorcarbonsäuren Konfigurationswechsel stattfinden. Einer dieser Sätze ist für den Fall der Glutaminsäure unrichtig. Vff. bezeichnen alle die Körper mit *d*-, deren Rotationsdispersionskurven mit abnehmender Wellenlänge dem positiven Maximum zustreben, u. alle diejenigen mit *l*-, bei denen diese Kurven nach einem negativen Maximum hin zunehmen. Die untersuchten Verbb. wären also *d*-Glutaminsäure, *d*-Pyroglutaminsäure, *d*- $\alpha$ -Oxyglutarsäure, *d*-oxyglutarsaures Zn, *d*- $\alpha$ -Butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure und *d*-Ag-Salz, *l*-Chlorglutarsäure.



Ähnliche Regelmäßigkeiten fanden Vff. bei der *l*-Asparaginsäure. Diese dreht in HCl- und wss. Lsg. nach rechts, in alkal. Lsg. nach links. Trotzdem strebt die Rotationsdispersionskurve der alkal. Lsg. einem positiven Maximum zu. Die Säure ist deshalb richtiger als *d*-Asparaginsäure zu bezeichnen. — *l*-Asparaginsäureäthylester dreht, wie aus der Rotationsdispersionskurve hervorgeht, in verd., alkoh. Lsg. positiv; er ist deshalb als *d*-Asparaginsäureester anzusehen. Nach dem Nomenklaturvorschlag der Vff. müßte man die Übergänge von Asparaginsäure  $\rightarrow$  Chlorbernstensäure  $\rightarrow$  Äpfelsäure folgendermaßen bezeichnen: *d*-Asparaginsäure  $\rightarrow$  *l*-Chlorbernstensäure  $\rightarrow$  *d*-Äpfelsäure.

Versuchsteil. *d*-Butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure Ag,  $C_6H_5O_4Ag = AgO_2C \cdot CH_2 \cdot CO$ , erhalten durch Kochen von 2,5 g *l*- $\alpha$ -Chlorglutarsäure mit Silberoxyd

in absol. A.; Nadeln; sl. in W., wl. in k., ll. in h. A.; unl. in Ä. — *l*-Chlorglutarsäure,  $C_6H_7O_4Cl$ , erhalten durch Zerreiben von entwässertem, *d*- $\alpha$ -oxyglutarsäurem Zn mit  $PCl_5$  und Erwärmen auf dem Wasserbade; Krystalle (aus Ä. mit Lg.). Es wurde dieselbe Säure erhalten, die auch aus Glutaminsäure u. Nitrosylechlorid sich bildet. Über die Best. der Rotationsdispersionskurven vgl. im Original. (Helv. chim. Acta 2. 436–54. 1/10. [22/6.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

Lucius A. Bigelow, *Eine Studie über die Oxydation von Seitenketten mit Kaliumpermanganat*. Es ist eine vergleichende Unters. angestellt über die Bedingungen, die einen Einfluß auf die Oxydation der isomeren Nitrotoluole mit alkal.  $KMnO_4$  ausüben. Eine allmähliche Steigerung der Alkalikonz. des Oxydationsgemisches begünstigt die Oxydation des *o*- u. *p*-Nitrotoluols bis zu einem gewissen Grade, während die Oxydation des *m*-Nitrotoluols am besten in einem neutralen Medium ausgeführt wird. Eine erhöhte Verdünnung begünstigt die Oxydation aller drei isomeren Nitrotoluole; *p*-Nitrotoluol wird am schnellsten oxydiert, es folgt die *o*-Verb. und dann die *m* Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1559–81. Oktober [14/7.] 1919. New Haven [Conn.] YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil I. *Ein Plan für die Synthese von Arsenverbindungen für chemotherapeutische Zwecke*. Es ist ein Plan aufgestellt, nach dem organische Arsenverbindungen für chemotherapeutische Zwecke hergestellt werden sollen. Die Verbb. sollen auf ihre Verwendbarkeit zur Behandlung der durch Trypanosomen und Spirochaeten hervorgerufenen Infektionen untersucht werden. Über die biologischen Verss. wird von BROWN und PEARCE an anderer Stelle berichtet. Arsanilsäure, die zugänglichste der aromatischen Arsenverbb., dient in der Hauptsache als Ausgangsmaterial. Hergestellt sollen werden: I. Diazoaminoverbb.:  $A-N=N-NRR'$ , II. Azofarbstoffe:  $A-N=N-R$  ( $R =$  aromatischer Kuppler), III. *N*-substituierte Amide der *N*-Phenylglycin-*p*-arsinsäure:  $A-NHCH_2CONRR'$ , IV.  $\beta$ -substituierte Ureide der *N*-Phenylglycin-*p*-arsinsäure:  $A-NHCH_2CONHCONHR$ , V. substituierte *N*-Phenylglycylderivate der Arsanilsäure:  $A-NHCOCH_2NHR$ , VI. substituierte *o*-Phenylglykollylderivate der Arsanilsäure:  $A-NHCOCH_2OR$  und VII. substituierte Amide der *o*-Phenylglykolsäure-*p*-arsinsäure:  $A-(o)CH_2CONHR$ . [ $A =$  Arylarsinsäureradikal,  $R$  und  $R' = H$ , Alkyl, Aryl, bezw. substituiertes Aryl]. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1581–87. Okt. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil II. *Die Amide und Alkylamide der N-Arylglucinarbinsäuren*. (Teil I.: JACOBS, HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1581; vorst. Ref.) Natrium-*p*-aminophenylarsinat (Na-Arsanilat) gibt mit Chloressigsäure Phenylglycin-*p*-arsinsäure (D.R.P. 204664; C. 1909. I. 234). Die Amide und Alkylamide der Chloressigsäure reagieren in gleicher Weise unter B. von Verbb. der allgemeinen Formel I., in

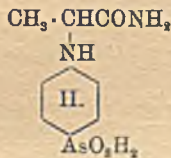
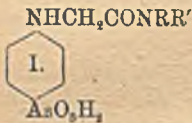


welcher R und R' H, Alkyl, Benzyl oder substituierte Benzylradikale sein können. Hergestellt sind Derivate der o,m,p-Arsanilsäuren und homologer Aminoarylarisinsäuren. Die erhaltenen *Glycinamidarsinsäuren* stellen farblose, krystallinische Prodd. dar, die in den üblichen Lösungsmitteln wl. sind. Die Basizität der Säuren ist schwächer als die der betreffenden Arsanilsäuren. Die Aminogruppe wird leicht abgespalten unter B. der entsprechenden *Glycinarsinsäuren*.

*Derivate der p-Aminophenylarsinsäure. N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinamid (N-Phenylglycinamid-p-arsinsäure),*  $C_8H_{11}O_4N_2As = (I, R \text{ und } R' = H)$ . 434 g

Arsanilsäure werden in 2 l n. NaOH gel. Nach Zusatz von 375 g Chloracetamid wird 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Zur abgekühlten Lsg. werden 75 cem konz. HCl gegeben, es wird abfiltriert u. mit k. W. gewaschen. Zur Reinigung suspendiert man in genügend W., um

eine dünne Paste zu erhalten, u. löst unter Rühren in 25%ig. NaOH. Durch Ansäuern der filtrierten Lsg. werden kleine, glänzende Platten erhalten. Swl. in k. W., ll. in h. W., woraus Aggregate langer, dünner Platten resultieren. Unl. in  $CH_3OH$ , Aceton und Chlf., wl. in h.  $CH_3OH$  u. A. Swl. in verd. HCl, ll. in konz. HCl. Beim Kochen mit NaOH wird  $NH_3$  abgespalten. Schnell erhitzt, tritt Dunkelwerden und Erweichen, aber kein Schmelzen bei 280° ein. Diese Verb., sowie die später beschriebenen, sind geschützt durch U.S.Patt. Nr. 1280119—1280127. Infolge der geringen Giftigkeit sind mit der Verb. eingehende biologische Verss. an- gestellt, über die von BROWN und PEARCE (a. a. O.) berichtet werden soll. — *Na-Salz*,  $C_8H_{10}O_4N_2AsNa \cdot 0,5H_2O$ . Dünne, perlmutterartig glänzende Platten. Ll. in k. W. — Das *K-Salz* und  $(NH_4)$ -Salz bilden dünne, glänzende, hexagonale, mkr. Plättchen. — *Ca-Salz*. Mkr., keilförmige Prismen. — *Mg-Salz*. Mikrokrystallines Pulver. — *Ag-Salz*. Aggregate dünner, mkr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinmethylester*,  $C_9H_{12}O_6NAs = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2COOCH_3$ . 40 g N-Phenylglycin p-arsinsäure wird mit 120 g trockenem  $CH_3OH$  u. 12 g konz.  $H_2SO_4$  2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus h. W. oder h. A. mkr. Nadeln und dünne Platten. Wl. in W., k. A. u. h. Aceton, ll. in w.  $CH_3OH$ . Zersetzungspunkt ca. 285°. Der Ester ergibt mit konz.  $NH_3$  bei Zimmertemp. das obige Glycinamid. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinäthylester*,  $C_{10}H_{14}O_6NAs = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CO_2C_2H_5$ . Aus 50%ig. A. flache, empfindliche Nadeln. F. (unter Zers.) 270°. Swl. in k. W., wl. in k. A., ll. in der Wärme. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)nitrosoglycinamid*,  $C_8H_{10}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4N(NO)CH_2CONH_2$ . 3 g lufttrockenes Na Salz des obigen Glycinamids werden in 10 cem W. gel. und mit 2 cem 5-n.  $NaNO_2$ -Lsg. (1 Mol.) versetzt. Nach Zusatz von 5 cem HCl (1:1) (ca. 2 Mol.) beginnt Krystallausscheidung. Aus W. Rosetten und Scheiben seidiger Nadeln, die sich bei 182—183° aufblähen. Swl. in k.  $CH_3OH$  und A., wl. in h.  $CH_3OH$ , A., k. Eg. und k. W. Ll. in h. Eg. und h. W. Unter  $H_2SO_4$  tritt Gelbfärbung ein, die fast farblose Lsg. gibt einen braunroten LIEBERMANNschen Test. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinmethylester*,  $C_9H_{12}O_6NAs = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_3$ . 44 g Arsanilsäure werden in 200 cem n. NaOH gel. und 1 Stde. unter Rückfluß mit 25 g Chloracetyl-methylamin (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 472; C. 1919. III. 330) gekocht. Die Reinigung erfolgt durch Ausfällen aus der alkal. Lsg. mit Eg. Aus h. W. Aggregate gekrümmter Spieß. Swl. in  $CH_3OH$ , wl. in h. W. Zersetzungspunkt ca. 285°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinäthylamid*,  $C_{10}H_{15}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHC_2H_5$ . B. aus 44 g Arsanilsäure und 30 g Chloracetyläthylamin (Journ. Biol. Chem. 21. 149; C. 1915. II. 659) in üblicher Weise. Aus wenig h. W. dicke Krusten von Plättchen. Swl. in k. W. und A., ll. beim Erwärmen. Zersetzungs-





punkt 278—280°. Ein reines *Na-Salz* konnte infolge der Leichtlöslichkeit nicht erhalten werden. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-n-propylamid*,  $C_{11}H_{17}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2CH_2CH_3$ . B. durch 2-stdg. Kochen von 4,4 g Arsanilsäure u. 3 g Chloracetylpropylamin (loc. cit.) in n. NaOH. Zur Reinigung löst man in h., verd.  $NH_3$  und fällt mit Eg. aus. Flache Nadeln oder Platten u. keilförmige Prismen. Wl. in h. W., ll. in h., 50%<sub>ig.</sub> A., woraus Scheiben mkr. Nadeln resultieren. Bis 280° schm. die Verb. nicht. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycindimethylamid*,  $C_{10}H_{15}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CON(CH_3)_2$ . B. durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Arsanilsäure mit 3 g Chloracetyldimethylamin (loc. cit.). Aus viel 50%<sub>ig.</sub> A. dünne, mkr. Nadeln u. charakteristische Scheiben. Swl. in den neutralen Lösungsmitteln. Zersetzungspunkt 241—242°. — *Na-Salz*,  $C_{10}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 4H_2O$ . Verlängerte, in W. ll. Platten. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycindiäthylamid*,  $C_{12}H_{19}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CON(C_2H_5)_2$ . B. durch 1-stdg. Kochen aus der Säure und 4 g Chloracetyl-diäthylamin (loc. cit.). Durch Eg. aus der alkal. Lsg. in Form mkr. Aggregate kurzer Nadeln. F. (unter Gasentw.) 199—201°. Wl. in h. W., l. in h.  $CH_3OH$  und 50%<sub>ig.</sub> A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinpiperidid*,  $C_{13}H_{19}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONC_4H_{10}$ . B. durch 2-stdg. Erhitzen aus der Säure u. 4 g Chloracetyl-piperidin (loc. cit.). Aus h., 50%<sub>ig.</sub> A. charakteristische Scheiben dünner, mkr. Nadeln vom Zersetzungspunkt 218—221°. l. in h.  $CH_3OH$  u. h., 50%<sub>ig.</sub> A., wl. in h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinebenzylamid*,  $C_{15}H_{17}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_5$ . 4,4 g Arsanilsäure werden in 20 ccm n. NaOH gel. und 4 Std. unter Rückfluß mit 3,7 g Chloracetylbenzylamin (vgl. Journ. Biol. Chem. 20. 686; C. 1915. II. 607), 4 g NaJ und 20 ccm A. gekocht. Das Reaktionsprod. wird aus alkal. Lsg. mit Eg. ausgefällt. Aus h., 85%<sub>ig.</sub> A. mkr. Nadeln vom Zersetzungspunkt 282—284°. l. in h., 50%<sub>ig.</sub> und 85%<sub>ig.</sub> A., sowie in h.  $CH_3OH$ . Swl. in h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-carboxaminobenzylamid*,  $C_{16}H_{18}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4CONH_2(m)$ . In ähnlicher Weise werden 22,5 g m-Carboxaminochloracetylbenzylamin (loc. cit.) in Rk. gebracht. Aus alkal. Lsg. mit Eg. in Form dicker Aggregate mkr. Nadeln ausfällbar. Bei langem Waschen mit W. resultieren kolloidale Lsgg. Zersetzungspunkt 237—239°. Wl. in h. W. und h. Eg. Unl. in h. A. — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{17}O_5N_2AsNa \cdot 5H_2O$ . Rosetten und Scheiben empfindlicher Nadeln. ll. in W. Mit Na-Acetat kann die Verb. ausgesalzen werden. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminobenzylamid*,  $C_{17}H_{20}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4NHCOCH_3(p)$ . B. in der üblichen Weise durch mehrstdg. Kochen von 4,8 g p-Acetaminochloracetylbenzylamin (vgl. EINHORN u. MAURMAYER, LIEBIGS Ann. 343. 299; C. 1906. I. 922). Aus ammoniakalischer Lsg. mit Eg. ausfällbar in Form flacher, mkr. Nadeln. Fast unl. in allen üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von 50%<sub>ig.</sub> A., woraus diamantförmige Platten resultieren. Teilweise Sinterung bis ca. 280°. — *Na-Salz*,  $C_{17}H_{19}O_5N_2AsNa \cdot 4,5H_2O$ . Mkr., in W. ll. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-carboxureidobenzylamid*,  $C_{17}H_{19}O_6N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4CONHCONH_2(m)$ . B. durch 4-stdg. Einw. von m-( $\omega$ -Chloracetylaminomethyl)benzoylbarnstoff (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2432; C. 1918. I. 433). Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. glänzende, mkr. Aggregate empfindlicher Nadeln. Zersetzungspunkt 239—240°. Unl. in den neutralen Lösungsmitteln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)-4'-uraminobenzylamid*,  $C_{16}H_{19}O_5N_4As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_4NHCONH_2(p)$ . B. aus der Säure und p-Uraminochloracetylbenzylamin (loc. cit.). — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-methyl-4'-acetaminobenzylamid*,  $C_{18}H_{23}O_4N_2As = p-H_2O_3AsC_6H_4NHCH_2CONHCH_2C_6H_3(CH_3)NHCOCCH_3(m',p')$ . B. aus der Säure und 3-Methyl-4'-acetaminochloracetylbenzylamin (loc. cit.). Die Reinigung erfolgt über das *Na-Salz*,  $C_{18}H_{21}O_5N_2AsNa \cdot 6H_2O$ , welches eine voluminöse, fast gelatinöse M. empfindlicher, mkr. Nadeln bildet. Das Salz ergibt mit Eg.



die Arsinsäurevorb. Aus 50%ig. A. Aggregate flacher, kleiner Nadeln. Zersetzungspunkt 278°. L. in h. W. und h., 50%ig. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)- $\alpha$ -aminopropionamid,  $C_9H_{11}O_4N_2As$  = II. 22 g Arsanilsäure werden in 100 ccm n. NaOH gel. und  $\frac{1}{4}$  Stdn. mit 22 g  $\alpha$ -Brompropionamid gekocht. Man versetzt mit 40 ccm 10%ig. HCl und filtriert. Aus W. lange, dünne, hexagonale Platten. L. in h., 50%ig. A. Zersetzungspunkt 262–263,5°. — *Na-Salz*,  $C_9H_{11}O_4N_2AsNa \cdot 2,5H_2O$ . Aus A. lange, flache, mkr. Nadeln. — *Oxamylamid der p-Arsinsäure* (*p*-Oxamylaminophenylarsinsäure),  $C_8H_9O_5N_2As$  =  $p-H_2O_3AsC_6H_4NHCOCOONH_2$ . 5 g wasserfreies Natriumarsanilat und 10 g Äthylloxamat werden 2 Stdn. auf 140–150° erwärmt. Man digeriert mit W., säuert mit Eg. an, filtriert und wäscht mit W. Filzige M. kleiner, bis 280° nicht schmelzender Nadeln. Swl. in h. W. u. 50%ig. A. Beim Erwärmen mit verd. NaOH wird  $NH_3$  abgespalten.

*Derivate der o- und m-Aminophenylarsinsäuren. N*-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinamid,  $C_9H_{11}O_4N_2As$ . 8,8 g o-Aminophenylarsinsäure (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1583; C. 1919. I. 619) werden in 40 ccm n. NaOH gel. und  $\frac{1}{4}$  Stdn. mit 7,5 g Chloracetamid erwärmt. Man säuert gegen Kongorot mit HCl an u. läßt in der Kälte stehen. L. in h., 50%ig. A. und h. W., aus diesem Scheiben langer, dünner Platten. Swl. in h.  $CH_3OH$  und A. Zersetzungspunkt 198–199°. — *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinamid,  $C_9H_{11}O_4N_2As$ . Man kocht eine Lsg. von 25 g m-Arsanilsäure (loc. cit.) in 115 ccm n. NaOH u. 21 g Chloracetamid 45 Min. Aus wenig h. W. Aggregate prismatischer Nadeln. F. 175–177°. L. in k. W., sl. in h. W., h. A.,  $CH_3OH$  und Eg., unl. in h. Aceton. — *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinmethylamid,  $C_9H_{13}O_4N_2As$ . Aus 12 g Chloracetylmethylamin durch 1-stdg. Erwärmen mit der Säure. Aus h. W. Aggregate flacher, mkr. Nadeln oder Plättchen. Swl. in k. W. und 50%ig. A., ll. in der Wärme. F. (unter Gasentw.) 193–194,5°.

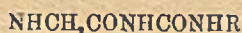
*Derivate der Aminotolylarsinsäure. N*-(2-Methylphenyl-5-arsinsäure)glycinamid,  $C_9H_{11}O_4N_2As$ . B. durch 1-stdg. Kochen von 4,6 g 3-Amino-4-methylphenylarsinsäure (loc. cit.) und 3,8 g Chloracetamid in n. NaOH-Lsg. Aus ammoniakalischer Lsg. mit Eg. in Form empfindlicher, verflochtener Nadeln, die bis 285° nicht schm., ausfällbar. Wl. in W., A. und Eg., ll. in der Wärme. L. in  $CH_3OH$ . — *N*-(2-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinamid,  $C_9H_{11}O_4N_2As$ . B. aus 23 g 1-Amino-2-methylphenyl-4-arsinsäure (aus o-Toluidin) u. 19 g Chloracetamid. Aggregate glänzender Plättchen durch Ausfällen der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. Zersetzungspunkt bei 283°. Swl. in h. W., l. in h., 50%ig. A. — *N*-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinamid,  $C_9H_{13}O_4N_2As$ . B. in analoger Weise aus 1-Amino-3-methylphenyl-4-arsinsäure (loc. cit.). Aus h. W. glänzende, diamantförmige Plättchen. L. in h., 50%ig. A. F. (unter Gasentw.) 203–205°. — *N*-(2,5-Dimethylphenyl-4-arsinsäure)glycinamid,  $C_{10}H_{15}O_4N_2As$ . 2,5-Dimethyl-4-aminophenylarsinsäure (loc. cit.) wird in n. NaOH gel. und 45 Min. mit 2 g Chloracetamid gekocht. Man säuert mit HCl gegen Kongorot an. Aus der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. Aggregate schwach brauner Platten und Prismen. F. (unter Zers.) 236–237°. Swl. in k. W., Eg. u. 50%ig. A., ll. in der Wärme. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1587–1600. Oktober [2/7.] 1919. New York. Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil III. *Die Ureide und  $\beta$ -substituierten Ureide der N-Arylglycinarsinsäuren*. (Teil II: Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1587; vorst. Ref.) Verwendet man an Stelle von Amidem der Chloroessigsäure die Ureide, bezw. die  $\beta$ -substituierten Alkyl- oder Arylderivate, so erhält man die Ureide, bezw. die  $\beta$ -substituierten Ureide der Arylglycinarsinsäuren der Konstitution I. R ist H, ein Alkyl oder ein Arylradikal. Bei Verwendung von Chloracetylharnstoff oder den einfachen  $\beta$ -Alkylderivaten wird das Alkalisalz der Aminoarylarsinsäure in wss. Lsg. gekocht.



Bei der Herst. der  $\beta$ -Arylureide der Phenylglycinarsäure muß zur Lsg. 50%ig.



A. verwendet werden, u. ist NaJ zur intermediären B. der reaktionsfähigeren Jodacetylverb. zuzusetzen. Die neu hergestellten Arsinsäurederivate ähneln im allgemeinen den Amiden der Arylglycinarsäuren, es werden farblose, schwerer lösliche kristallinische Verbindungen erhalten. Die Ureid-

bindung wird leicht aufgespalten.

*Derivate der p-Arsanilsäure. N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinureid*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONH}_2$ . 44 g Arsanilsäure, in 200 cem n. NaOH gel. u. 27 g Chloracetylharnstoff werden unter Rückfluß 1 Stde. gekocht u. mit 50 cem konz. HCl versetzt. Durch Ausfällen der ammoniakal. Lsg. mit Eg. Aggregate mkr. Nadeln. Swl. in h. W. oder 50%ig. A., fast unl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Bis  $280^\circ$  tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3\text{AsNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch Natriumacetat aus fällbar. Gut ausgebildete hexagonale oder diamantartige, mkr. Blättchen. Ll. in W. — *Ag-Salz*. Farblose, mkr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinmethylureid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONHCH}_3$ . B. aus 44 g Arsanilsäure in 200 cem n. NaOH und 30 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -methylharnstoff durch Kochen für 1 Stde. Man säuert mit HCl gegen Kongorot an. Die Reinigung erfolgt durch Anäuern der alkal. Lsg. mit Eg. Swl. in h. W., woraus lange, dünne, glänzende Nadeln resultieren. Swl. in h. 50%ig. A., unl. in den anderen neutralen Lösungsmitteln. Zersetzungspunkt  $224-225^\circ$ . Diese u. die anderen Verb. sind durch U. S. Patents Nr. 1280119—1280127 geschützt. Die Verb. besitzt eine therapeutische Wrkg. bei der experimentellen Unters. der *Syphilis* u. *Trypanosomiasis* der Kaninchen. Über die biologischen Veress. wird von BROWN und PEARCE (a. a. O.) berichtet. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{AsNa} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Aus wenig W. mkr. Blättchen. Das Salz bildet in W. leicht übersättigte Lsgg. — *Ag-Salz*, dünne, mkr. Blättchen. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinäthylureid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. in analoger Weise aus 3,3 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -äthylharnstoff (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 473; C. 1919. III. 330). Aus dem Na-Salz mit Eg. federartige, mkr. Nadeln. Swl. in h. W. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in 50%ig. A., F. (unter Zers.)  $223-225^\circ$ . — *Na-Salz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3\text{AsNa} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Aus 85%ig. A. dünne, mkr. Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinbenzylureid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONH} \cdot \text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . 4,4 g Arsanilsäure wird in 20 cem n. NaOH gelöst und mit 4,6 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -benzylharnstoff (Journ. Biol. Chem. 21. 152; C. 1915. II. 659) und 20 cem A. 3 Stdn. gekocht. Aus ammoniakal. Lsg. mit Eg. ausfällbar. Aus 50%ig. A. Rosetten empfindlicher Nadeln vom Zersetzungspunkt  $225^\circ$ . Wl. in h. W., unl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . —  *$\alpha$ -N-(Phenyl-4-arsinsäure)aminopropionylharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCONH}_2$ . 8,8 g Arsanilsäure in 40 cem n. NaOH werden 1 Stde. mit 8 g  $\alpha$ -Brompropionylharnstoff gekocht. Man versetzt die abgekühlte Lsg. mit 20 cem 10%ig. HCl u. filtriert. Die ammoniakal. Lsg. ist mit Eg. ausfällbar. Aus 50%ig. A. Aggregate kleiner Nadeln. Swl. in W. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Zersetzungspunkt  $225-226^\circ$ . — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinphenylureid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONHC}_6\text{H}_5$ . 4,4 g Arsanilsäure in 20 cem n. NaOH, 4,4 g Chloracetylphenylharnstoff, 4 g NaJ u. 40 cem A. werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die filtrierte Lsg. wird h. mit Eg. versetzt. Federartige Aggregate seidiger Haare, F. bei  $280^\circ$ . L. in h. 50%ig. A., woraus lange, feine Nadeln resultieren, fast unl. in h. W. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Na-Salz*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_3\text{AsNa} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blättchen, mit Na-Acetat aus wss. Lsg. ausfällbar. Aus 50%ig. A. flache Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminophenylureid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONHC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ . 4,4 g Arsanilsäure in 20 cem n. NaOH werden mit 5,4 g p-Acetaminophenylchloracetylharnstoff (Journ.



Americ. Chem. Soc. **39**. 1455; C. **1918**. I. 17), 4 g NaJ und 20 ccm A. 4 Stdn. erwärmt. Man löst in  $\text{NH}_3$  und fällt mit Eg. in der Wärme aus. Büschel flacher, mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt 265—266°. Unl. in h. W., l. in 25%ig. A., woraus federartige Gebilde langer, empfindlicher Haare. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4\text{AsNa} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Aus wenig h. W., welches wenige Tropfen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. enthält, wollige M. flacher Nadeln. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-oxamylaminophenylureid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONHC}_6\text{H}_4\text{NHCOCNH}_2(\text{m})$ . 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH, 4,4 g NaJ und 6,2 g m-Chloracetyluraminooxanilamid (l. c.) in 40 ccm A. werden 6 Stdn. gekocht. Die Lsg. in  $\text{NH}_3$  wird auf 500 ccm verd. und h. mit Eg. ausgefällt. Mikrokrystallines Pulver. Zersetzungspunkt 223—224°. Unl. in h. W., l. in h. 50%ig. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-oxyphenylureid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4\text{As} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{p-H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCO-NHC}_6\text{H}_4\text{OH}(\text{p})$ . 2,2 g Arsanilsäure in 10 ccm n. NaOH werden mit 2,7 g p-Acet-oxyphenylchloracetylharnstoff (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2441; C. **1918**. I. 433), 2 g NaJ u. 20 ccm A. gekocht. Man löst das mit 50%ig. A. gewaschene Reaktionsprod. in kalter verd. NaOH; es wird gegen Phenolphthalein, zur Verseifung der Estergruppe, genau alkal. gemacht. Die filtrierte Lsg. wird mit Eg. genau neutralisiert. Zu langes Stehen der alkal. Lsg. ist zu vermeiden, da sonst Phenylglycinarsinsäure gebildet wird. Aus dem Na-Salz mit Eg. in Form mkr. Nadeln. Bis 280° tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_4\text{As} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Perlmutterartig glänzende Platten. Aus 50%ig. A. glänzende Plättchen, wl. in W., zum Teil in der Wärme. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-uraminophenoxyacetamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_4\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CONH}_2(\text{p})$ . B. in analoger Weise unter Verwendung von p-Chloracetyluraminophenoxyacetamid (l. c.). Nach 4—5-stdg. Kochen wird mit W. verd., filtriert u. die feste M. in NaOH gel. (ohne Überschuß); man macht mit Eg. genau neutral. Aus dem so erhaltenen *Na-Salz* mit Eg. glänzende, diamantartige Plättchen, fast unl. in h. W. und h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt 243—244°. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4\text{AsNa}$ . Aus 50%ig. A. Aggregate schwach purpurfarbener Platten. Sll. in h. W. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-uraminobenzamid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_4\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHCONHC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2(\text{m})$ . Aus m-Chloracetyluraminobenzamid in der üblichen Weise durch 2-stdg. Kochen. Man verd. die Lsg. in  $\text{NH}_3$  auf einige hundert ccm u. säuert mit Eg. an. Voluminöses, mikrokrystallines Pulver. Swl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A., woraus Scheiben flacher, mkr. Nadeln resultieren. F. (unter Zers.) 213—214°. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-uraminobenzamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_4\text{As}$ . B. in üblicher Weise aus 5,2 g p-Chloracetyluraminobenzamid (l. c.) durch 5-stdg. Kochen. Die h. Lsg. in  $\text{NH}_3$  gibt mit Eg. kurze, mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt bei 245°. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-uraminophenylacetamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}_4\text{As} = \text{p-H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH-CH}_2\text{CONHCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CONH}_2(\text{m})$ . Das 10,8 g m-Chloracetyluraminophenylacetamid (l. c.) enthaltende Reaktionsgemisch wird 3 Stdn. gekocht. Aus h. W. verschlungene Nadeln. L. in 50%ig. A. Zersetzungspunkt 214—216°. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-uraminophenylacetamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{As} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das 8,1 g p-Chloracetyluraminophenylacetamid (l. c.) enthaltende Reaktionsgemisch wird 4 Stdn. gekocht. Die alkal. Lsg. wird mit Eg. genau neutralisiert. Die h. alkal. Lsg. ergibt mit Eg. federartige Gebilde empfindlicher Nadeln. Swl. in h. W., l. in h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 218—221°. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4\text{AsNa} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Aus wenig w. W. mit dem gleichen Vol. A. in Form mkr., hexagonaler Plättchen ausfällbar.

*Derivate der o-Arsanilsäure.* *N*-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinureid,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}$ . 4,4 g o-Arsanilsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 1583; C. **1919**. I. 619) in 20 ccm n-NaOH werden  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 2,7 g Chloracetylharnstoff gekocht. Die abgekühlte Lsg. wird gegen Kongorot angesäuert, filtriert, die Säure in wenig W. suspendiert



und mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  behandelt. Die h. Lsg. wird mit Eg. stark angesäuert, wobei federartige Gebilde kleiner, empfindlicher Nadeln, die in den üblichen neutralen Lösungsmitteln fast unl. sind, resultieren. F. (unter Zers.) 231—232°. — *N*-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinmethyleureid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$ . 4,4 g o-Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH werden 50 Minuten mit 3,1 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -methylharnstoff gekocht und dann  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Ausfällung der ammoniakal. Lsg. mit Eg. resultieren Ballen kleiner Nadeln. Swl. in h. W., A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in b. Eg. F. (unter Zers.) 218°.

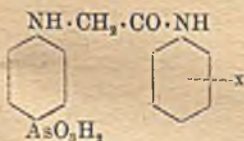
*Derivate der m-Arsanilsäure.* *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinureid,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{As}$ . B. in analoger Weise wie die o-Verb. aus der m-Arsanilsäure (l. c.). Farblose, mkr. Nadeln, die zuweilen in Bündeln angeordnet sind. L. in h. W. u. h. 50%ig. A. Aus ersterem Rosetten kleiner Nadeln. Zersetzungspunkt 203—209°. — *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinmethyleureid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$ . Es werden in üblicher Weise 17,5 g m-Arsanilsäure u. 13 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -methylharnstoff  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Man versetzt mit 80 ccm n. HCl. Swl. in h. 50%ig. A. und h. W., aus letzterem Rosetten empfindlicher Nadeln. F. (unter Zers.) 213—213,5°.

*Derivate substituierter Arsansäuren.* *N*-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinureid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_3\text{As}$ . 16,2 g 3-Methyl-4-aminophenylarsinsäure (aus o-Toluidin) werden in 50 ccm n. NaOH gel. u. mit 9,5 g Chloracetylharnstoff  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Die abgekühlte Lsg. versetzt man mit 25 ccm 10%ig. HCl. Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. empfindliche Nadeln. Swl. in h. W. und h. 50%ig. A. Zersetzungspunkt ca. 235°. — *Na-Salz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{AsNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus wenig h. W. glänzende Platten. — *N*-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycinmethyleureid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$ . 23 g 3-Methyl-4-aminophenylarsinsäure in Form des Na-Salzes und 15 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -methylharnstoff werden 1 Stde. gekocht. Die mit W. verd. Lsg. wird mit 40 ccm 10%ig. HCl versetzt. Aus der h. ammoniakal. Lsg. mit 9 g ausfällbar. Swl. in h. W., l. in h. 50%ig. A. Haarartige Nadeln (aus W.), bezw. radial angeordnete M. kleiner Nadeln (aus 50%ig. A.). Zersetzungspunkt 218—219°. — *N*-(2-Oxyphenyl-5-arsinsäure)glycinureid,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht eine Lsg. von 3,8 g 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure (l. c.) in 16,5 ccm n. NaOH 1 Stde. mit 4,4 g Chloracetylharnstoff u. erwärmt eine weitere Stunde auf dem Wasserbade. Aus h. verd. ammoniakal. Lsg. mit Eg. in Form flacher, kleiner, fast farbloser, glänzender Nadeln ausfällbar. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 203—205°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1600—10. Sept. [2/7.] 1919. New York. Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Aromatische Arsenverbindungen*. Teil IV. *Aromatische Amide der N-Arylglycinarsinsäuren*. (Teil III, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1600; vgl. vorst. Ref.) Die Arylamide und substituierten

Arylamide der *Arylglycinarsinsäuren* der allgemeinen nebenstehenden Formel. Die hergestellten Verbindungen sind durch U. S.-Patents Nr. 1280119—1280127 geschützt. Die biologischen Ergebnisse werden von BROWN und PEARCE (a. a. O.) veröffentlicht. Die Verb. sind leicht erhalten durch Einw. der aromatischen Chlor-



acetylaminoverbb. auf die Na-Salze der Aminoarylarinsäuren, gemäß der Gleichung:  $\text{NaHO}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{ClCH}_2\text{CONHAr} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CONHAr} + \text{NaCl}$ . Die Rk. wird in 50%ig. A. bei Ggw. von NaJ am leichtesten ausgeführt. Werden Chloracetylaminosäuren oder die einfacheren Chloracetylaminophenole verwendet, so wird die Rk. in wss. Lsg. ohne Zusatz von NaJ ausgeführt. Die erhaltenen Derivate der Phenylglycinarsinsäure wirken als Säuren und Basen, sie geben Salze, sowie mit genügend starker HCl Hydrochloride und als sekundäre Amine Nitroso-



*Derivate der p-Arsanilsäure. N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycinanilid*,  $C_{14}H_{16}O_4N_2As$  =  $p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_5$ . 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH werden mit 17 g Chloracetanilid (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1441; C. 1918. I. 17) 100 ccm A. und 20 g NaJ 2 Stdn. gekocht. Die abfiltrierte M. wird mit 50%ig. A. gewaschen, in verd.  $NH_4OH$  gelöst und h. mit Eg. ausgefüllt. Aus 50%ig. A. kleine, empfindliche Nadeln, die bis 285° nicht schmelzen. Unl. in den üblichen kalten neutralen Lösungsmitteln. In viel h. A.,  $CH_3OH$  und Eg. l. Mit h. verd. HCl wird das Hydrochlorid erhalten. Die gleiche Verb. resultiert durch Einw. von 12 g Anilin auf 6 g (Phenyl-4-arsinsäure)glycinmethylester in 20 ccm  $CH_3OH$  bei Wasserbadtemp. Der A. wird abdestilliert und die Verb. zur Verseifung unveränderten Esters in verd. NaOH gelöst. Die filtrierte Lsg. wird mit Eg. angesäuert. — *Na-Salz*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2AsNa \cdot 4H_2O$ . Ll. in W., glänzende Schuppen. — *Nitrosoverb.*  $C_{14}H_{14}O_4N_2As \cdot H_2O$  =  $p-H_2O_2AsC_6H_4N(NO)CH_2CONHC_6H_5$ . 3 g der obigen Arsinsäure werden in 35 ccm Eg. gelöst und langsam unter Schütteln mit 6 ccm 10%ig.  $NaNO_2$  versetzt. Rosetten flacher Nadeln, die aus 50%ig. A. Scheiben langer, flacher, farbloser Nadeln ergeben. Die Verb. schäumt bei 190–192° stark auf. Swl. in h. W., ll. in h. 50%ig. A. und k. Eg., wl. in k. A. Mit  $H_2SO_4$  wird die Verb. braun, die Lsg. ist farblos, die Ggw. von Phenol ergibt eine braune Färbung, die bald in Tiefgrün umschlägt. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-2'-toluidid*,  $C_{16}H_{17}O_4N_2As$  =  $p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CH_3(o)$ . B. in analoger Weise durch Verwendung von Chloracetyl-o-toluidin in Ggw. von NaJ. Durch Ausfällen der h. alkal. Lsg. mit Eg. werden Aggregate flacher, mkr. Nadeln erhalten, die aus 50%ig. A. wollige M. empfindlicher Nadeln ergeben, die bis 275° nicht schmelzen. Wl. in h. W. und Aceton, unl. in k. A., l. in der Wärme, sowie in h. Eg. und in  $CH_3OH$ . — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{15}O_4N_2AsNa \cdot 2,5H_2O$ . Aggregate langer, schmaler Plättchen. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-toluidid*,  $C_{16}H_{17}O_4N_2As$ . B. in üblicher Weise aus 3,7 g Chloracetyl-m-toluidin (Journ. Biol. Chem. 21. 108; C. 1915. II. 655). Aus 85%ig. A. Aggregate langer, dünner Platten. Zersetzungspunkt ca. 285°. Unl. in h. W. u. Aceton, l. in  $CH_3OH$  und A., ll. in h. Eg. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-toluidid*,  $C_{16}H_{17}O_4N_2As$ . B. aus Chloracetyl-p-toluidin. Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. kleine Aggregate kurzer, flacher, mkr. Nadeln. Aus h. 50%ig. A. wollige M. kleiner Nadeln, die sich bis 280° nicht zers. Unl. in h. W., wl. in h.  $CH_3OH$  u. A., ll. in h. Eg. — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{16}O_4N_2AsNa \cdot 3H_2O$ . Lange, dünne, gekrümmte, glänzende Nadeln, wl. in k. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin- $\alpha$ -naphthylamid*,  $C_{18}H_{17}O_4N_2As$  =  $p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_{10}H_7(\alpha)$ . B. aus Chloracetyl- $\alpha$ -naphthylamin. Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und h. 50%ig. A. Bis 280° schmilzt die Verb. nicht. Beim Erwärmen mit NaOH tritt Hydrolyse ein. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin- $\beta$ -naphthylamid*,  $C_{18}H_{17}O_4N_2As$ . B. aus Chloracetyl- $\beta$ -naphthylamin und Na-Arsanilat in Ggw. von NaJ durch 4-stdg. Erhitzen. Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. angesäuert Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A. Zersetzungspunkt 285–286°. — *Na-Salz*,  $C_{18}H_{16}O_4N_2AsNa \cdot 4,5H_2O$ . Aus wenig 50%ig. Alkohol Aggregate flacher Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycindiphenylamid*,  $C_{20}H_{19}O_4N_2As \cdot 2H_2O$  =  $p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CON(C_6H_5)_2$ . Man kocht äquivalente Mengen von Na-Arsanilat, Chloracetyldiphenylamin und NaJ in 50%ig. A. Die sehr verd. ammoniakal. Lsg. gibt mit Eg. lange, dünne, mkr. Blättchen. Swl. in h. W. und 50%ig. A. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 271–272°. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-chloranilid*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2ClAs$  =  $p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4Cl(p)$ . B. aus Chloracetyl-p-chloranilin. Die h. Leg. des Na-Salzes ergibt mit Eg. gezähnte, mkr. Blättchen, die oft kreuzförmig angeordnet sind. Unl. in h. W. u. 50%ig. A. Die Verb. schmilzt bis 280° nicht. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-jodanilid*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2JAs$ . B. aus Chloracetyl-p-jodanilin (l. c.). Aus der



h. Lsg. des Na-Salzes mit Eg. resultieren breite kleine Nadeln. Unl. in h. W., bis 275° nicht schmelzend. — *Na-Salz*,  $C_{14}H_{13}O_4N_3AsNa \cdot 3,5H_2O$ . Aus 85%ig. A., Rosetten von Nadeln. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-nitroanilid*,  $C_{14}H_{14}O_6N_3As = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NO_2(p)$ . B. aus Chloracetyl-p-nitranilin (l. c.). Die h. ammoniakal. Lsg. gibt mit HCl lange, dünne, schwach gelbe Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A. Die Verb. schmilzt bis 285° nicht. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-aminoanilid*,  $C_{14}H_{16}O_4N_3As = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NH_2(p)$ . 16 g (Phenyl-4-arsinsäure)-4'-nitroanilid werden in 50 ccm h. 2-n. NaOH gelöst. Die erhaltene Suspension wird zu einem Ferrohydroxydschleim, hergestellt aus 80 g Ferrosulfat mit genügend 25%ig. NaOH, gegeben. Nach kurzem Schütteln ist die Reduktion in der Kälte vollständig. Die Aminosäure resultiert beim Ansäuern mit Eg. Zur Reinigung löst man in warmer 10%ig.  $H_2SO_4$ , behandelt mit Tierkohle, und gibt Na-Acetatlg. hinzu, bis Kongorotpapier nicht länger blau gefärbt wird. Farblose, mkr. Nadeln oder Plättchen. Zersetzungspunkt 253–254°. Unl. in h. W. und 50%ig. A., l. in verd. HCl. Die saure Lsg. wird leicht diazotiert, mit 2-Salz gekuppelt, resultiert ein roter Farbstoff. Das gleiche Anilid wird erhalten durch Hydrolyse von 5 g N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminoanilid mit 45 ccm HCl (1:1) und 15 ccm A. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-acetaminoanilid*,  $C_{16}H_{18}O_6N_3As$ . B. durch 4-stdg. Kochen aus p-Chloracetylaminoacetanilid (l. c.). Aus h. verd. alkal. Lsg. mit Eg. resultieren Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A., die bis 285° nicht schmelzen. — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{17}O_6N_3AsNa \cdot 2H_2O$ . Kleine, glänzende Plättchen aus h. W. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-uraminoanilid*,  $C_{15}H_{17}O_6N_4As \cdot 0,5H_2O = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NHCONH_2(p')$ . B. aus p-Chloracetylaminoanilid (l. c.) durch 2-stdg. Kochen. Aus dem Na-Salz durch Eg. hellbraune, mkr. Aggregate. Swl. in h. W., 50%ig. A. und  $CH_3OH$ . Zersetzungspunkt der wasserfreien Verbindung bei 230°. — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{18}O_6N_4AsNa \cdot 4H_2O$ . Dicke M. farbloser, mkr. Nadeln.

*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-methyl-5'-uraminoanilid*,  $C_{16}H_{19}O_6N_4As \cdot 0,5H_2O = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_3(CH_3)NHCONH_2(p', m')$ . B. aus 18,4 g 2-Methyl-5-chloracetylaminoanilid (l. c.). Die h. stark verd. alkal. Lsg. gibt mit Eg. Aggregate mikroskopischer Plättchen und Haare. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. bei 257–258°. Unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Na-Salz*,  $C_{16}H_{18}O_6N_4AsNa \cdot 3,5H_2O$ . Aus h. W. Krystallpulver, welches in W. ll. ist. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-3'-oxamylaminoanilid*,  $C_{18}H_{17}O_6N_4As = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4NHCOCONH_2(m')$ . 5,2 g m Chloracetylaminooxanilamid (l. c.) werden in der üblichen Weise 6 Stdn. gekocht. Die h. ammoniakalische Lsg. ergibt mit Eg. schwach purpurfarbene, mikrokristalline Aggregate. Unl. in h. W., swl. in h. 50%ig. A. Die Verb. zersetzt sich nur teilweise, ohne bis 280° völlig zu schm. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-oxamylaminoanilid*,  $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ . B. durch 7-stdg. Kochen aus p-Chloracetylaminooxanilamid (l. c.). Aus ammoniakalischer Lsg. mit Eg. resultieren verzweigte Aggregate mkr. Nadeln. Unl. in allen neutralen Lösungsmitteln, die Verb. schm. bis 280° nicht. Die Ausbeute ist eine äußerst geringe. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-2-aminophenol* [*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-2'-oxanilid*],  $C_{14}H_{15}O_6N_2As = p-H_2O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4(OH)(o)$ . 21 g o-Chloracetylaminoanilid (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 458; C. 1919. III. 330) und 50 g Arsanilsäure (2 Mol) werden in 220 ccm W. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit 50 ccm 10%ig. HCl u. filtriert ab. Die ammoniakalische Lsg. gibt mit HCl glänzende Krystalle. Aus h. W. lange, schmale, glänzende Blättchen. Zersetzungspunkt 190°, l. in k. A. und h. W. In alkal. Lsg. kuppelt sich die Verb. leicht mit diazotierter Sulfonilsäure unter B. einer orange gefärbten Lsg. — *N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol* [*N-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-m'-oxanilid*]. Die Herst. wird an anderer Stelle beschrieben. —



*N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-2'-methyl-5'-oxanilid,  $C_{18}H_{17}O_5N_2As$ . 12,4 g Arsanilsäure in 57 ccm n. NaOH werden mit 11,3 g 4-Methyl-5-chloracetylaminophenol ca. 1½ Stdn. erwärmt. Das Reaktionsprod. wird mit HCl gegen Kongorot angesäuert. Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. glänzende, rötliche Plättchen und mkr. Prismen. Zersetzungspunkt 220—225°, swl. in h. W., A.,  $CH_3OH$  und Eg. In alkal. Lsg. kuppelt sich die Verb. mit diazotierter Sulfanilsäure unter B. einer rötlichen Färbung, als der für Verb., in welchen die p-Stellung zur OH-Gruppe unbesetzt ist. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-methyl-5'-oxanilid,  $C_{18}H_{17}O_5N_2As$ . B. aus 20 g 2-Methyl-5-chloracetylaminophenol (l. c.) in der üblichen Weise. Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. Prismen und verzweigte Blättchen, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. F. (unter Zers.) 258°. In alkal. Lsg. tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4'-aminophenol [*N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4'-oxanilid],  $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ . B. durch einstündiges Erwärmen von 33 g Arsanilsäure und 28 g p-Chloracetylaminophenol (l. c.). Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. schwach rötliche, glänzende Plättchen. F. 255—260°, unl. in h. W., 50%ig. A., 50%ig. Eg. und  $CH_3OH$ . — *Na*-Salz,  $C_{14}H_{14}O_5N_2AsNa \cdot 4,5H_2O$ . Aus h. W. glänzende Plättchen. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin p'-anisidid,  $C_{16}H_{17}O_5N_2As$  =  $p-H_3O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4OCH_3$ . B. in üblicher Weise aus Chloracetyl-p-anisidin in Ggw. von NaJ. Die h. alkal. Lsg. gibt mit Eg. glänzende Plättchen, die über 230° dunkeln und erweichen. Unl. in h. W. und h. 50%ig. A. In konz.  $H_2SO_4$  resultiert eine fleischfarbene Lsg. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-1-amino-2-naphthol,  $C_{18}H_{17}O_5N_2As \cdot 2H_2O$ . 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH, 20 g NaJ, 100 ccm A. und 24 g 1-Chloracetyl-amino-2-naphthol (l. c.) werden 1 Stde. gekocht. Das Gemisch wird ammoniakalisch gemacht und das gebildete Anhydrid der 1-Amino-2-naphthoxyessigsäure (F. 215°) abfiltriert. Durch Ansäuern mit Eg., nochmaliges Lösen in  $NH_3$ , Behandeln mit Tierkohle und Ausfällen in der Hitze mit HCl resultieren Aggregate mkr. Platten u. Prismen. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 189—191°, l. in h. A. und h. Eg., l. in  $CH_3OH$ , unl. in W. — [*N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin-4',4'-oxnaphthalid], *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-amino-1-naphthol,  $C_{18}H_{17}O_5N_2As \cdot 1,5H_2O$ . 4,4 g Arsanilsäure werden in der üblichen Weise mit 4,8 g 4-Chloracetyl-amino-1-naphthol (l. c.) in Ggw. von NaJ in alkoh. Lsg. 4 Stdn. gekocht. Aus h. verd. Lsg. des Na-Salzes mit Eg. mkr. Krystalle. Zersetzungspunkt der wasserfreien Verb. 240—242°, unl. in h. W., wl. in h. A., ll. in h.  $CH_3OH$ . — *Na*-Salz,  $C_{18}H_{16}O_5N_2AsNa \cdot 5,5H_2O$ . Glänzende Platten aus wenig W. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-amino-4,6-dichlorphenol,  $C_{14}H_{13}O_5N_2Cl_2As$ . B. aus 2,4-Dichlor-5-chloracetylaminophenol (l. c.) und Na-Arsanilat bei Ggw. von NaJ in A. Die heißfiltrierte alkal. Lsg. gibt mit Eg. flache, farblose, mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt ca. 280°, unl. in h. W. und h. 50%ig. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-amino-6-bromophenol,  $C_{14}H_{13}O_5N_2BrAs$ . B. aus 16,5 g Arsanilsäure und 20 g 2-Brom-5-chloracetylaminophenol (l. c.) in der üblichen Weise. Aus h. alkal. Lsg. mit Eg. resultieren glänzende Blättchen. Zersetzungspunkt 255°, swl. in h. W., 50%ig. A. u.  $CH_3OH$ . — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobrenzcatechin [*N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycin, 3',4'-diozanilid],  $C_{14}H_{16}O_6N_2As$ . 33 g Arsanilsäure in 150 ccm n. NaOH werden 1 Stde. mit 31 g 4-Chloracetylaminobrenzcatechin (l. c.) gekocht. Die alkal. Lsg. gibt mit Eg. gefärbte, mkr. Blättchen. Durch mehrmaliges Umfällen schwach rötliche, glänzende Blättchen. Zersetzungspunkt 260—265°, swl. in h. W., woraus lange, schmale, glänzende Platten resultieren. Swl. in h. A. und  $CH_3OH$ , leichter l. in h. 50%ig. A.  $FeCl_3$  gibt eine blau-purpurne Färbung in wss. Lsg. Die Lsg. in überschüssigem verd. NaOH färbt sich schnell tief orangefarben. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycylanthranilsäure,  $C_{18}H_{16}O_6N_2As$  =  $p-H_3O_2AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CO_2H$  (o). 30 g *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycylanthranilsäureäthylester werden in überschüssiger 10%ig. NaOH



gel. und mehrere Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen. Erhitzen ist zu vermeiden, da in der Wärme die Amidbindung unter B. von Anthranilsäure abgespalten wird. Aus h. verd. Na-Acetatlg. mit HCl charakteristische Oktaeder. Zersetzungspunkt 230—235°, unl. in h. W., l. in h. CH<sub>3</sub>OH, A. u. 50%ig. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycylanthranilsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>As·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-(o). Aus 25 g Chloracetylanthranilsäureäthylester (l. c.) in Ggw. von NaJ. Aus 50%ig. A. Rosetten empfindlicher Nadeln, die sich bis 280° nicht zersetzen, swl. in k. CH<sub>3</sub>OH, l. in h. CH<sub>3</sub>OH und A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-*N*-methylanthranilsäure, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>As·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>·CON(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H-(o). 25 g Arsanilsäure in 115 cem n. NaOH und 29 g Chloracetylanthranilsäureäthylester (l. c.). 22 g NaJ in 115 cem A. werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ein krystallinisches Prod. konnte nicht erhalten werden. Der rohe Ester wird in 150 cem 10%ig. NaOH gel., filtriert und 4 Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen. Man säuert dann mit HCl gegen Kongorot an, löst in verd. Alkali und säuert mit HCl schwach gegen Kongorot an. Mkr. Nadeln, oder kurze, flache Platten. Zersetzungspunkt 230°, swl. in h. W. und CH<sub>3</sub>OH, leichter l. in 50%ig. A., aus welchem es umkrystallisierbar ist.

*N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-2-aminobenzamid, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As·H<sub>2</sub>O = p-H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>As·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONH<sub>2</sub>-(o). Man kocht äquivalente Mengen von Na-Arsanilat, o-Chloracetylaminobenzamid (l. c.) und NaJ in 50%ig. A. 2 Stdn. Aus verd. alkal. Lsg. mit Eg. schwach gelbe, radial angeordnete M. empfindlicher mikr. Nadeln, F. 170° (bei 165° tritt Sinterung ein). Swl. in k. W., A. und 50%ig. A., ll. in der Wärme, l. in k. CH<sub>3</sub>OH. — *Na*-Salz, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>AsNa·4,5H<sub>2</sub>O. Aus 85%ig. A. Kugeln kleiner Krystalle, die schwach gelb gefärbt sind, ll. in W. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminobenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As·2H<sub>2</sub>O. B. durch Kochen in üblicher Weise aus m-Chloracetylaminobenzamid (l. c.) für mehrere Stdn. Durch Ausfällen der alkalischen Lsg. mit Eg. unregelmäßige, mikr. Plättchen. Aus h. 50%ig. A., Rosetten mikr. Spieße, unl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A. Die Verb. zersetzt sich bis 280° nicht vollständig. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminobenzoylharnstoff, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>As·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHCONH<sub>2</sub>-(m). Durch 4-stdg. Kochen aus m-Chloracetylaminobenzoylharnstoff (Journ. Chem. Soc. London 39. 2430; C. 1918. I. 433). Aus dem Na-Salz Scheiben und Federn mikr. Nadeln. Zers.-Punkt ca. 280°, unl. in h. W. oder 50%ig. A. — *Na*-Salz, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>AsNa·8H<sub>2</sub>O. Aus wenig W. mit A. ausfällbar als dicke, farblose M. empfindlicher mikr. Haare. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As. B. aus p-Chloracetylaminobenzamid (l. c.). Das Na-Salz gibt mit Eg. Klümpchen mikroskopischer Nadeln, die bis 280° nicht schmelzen. — *Na*-Salz, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>AsNa·4,5H<sub>2</sub>O. Aus h. W., in welchem es ll. ist, Rosetten dünner, mikr. Nadeln. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-5-aminosalicylamid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As·H<sub>2</sub>O = p-H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>As·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)CONH<sub>2</sub> (p,m). B. aus 42 g 5-Chloracetylaminosalicylamid (l. c.) durch 2-stdg. Kochen nach der NaJ-Methode. Glänzende Schuppen. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich bei 255°, swl. in h. W. und 50%ig. A. Mit FeCl<sub>3</sub> resultieren bräunlich purpurne Lsgg. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenylacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>As·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>-(m). B. aus 4,6 g m-Chloracetylaminophenylacetamid (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Aus verd. ammoniakalischer Lsg. mit Eg., M. mkr. Nadeln, Zers.-Punkt 275—280°, l. in h. W. und 50%ig. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenyllessigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>As·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H-(p). 15,4 g Arsanilsäure in 70 cem n. NaOH werden 1 Stde. mit 16 g p-Chloracetylaminophenyllessigsäure (l. c.) gekocht. Das erhaltene Öl wird mit 70 cem n. HCl behandelt, filtriert und mit W. gewaschen. Die entfärbte Lsg. des Na-Salzes



wird gegen Kongorot in der Wärme mit HCl ausgefällt. Aus 85%ig. A. farblose, mkr. Kugeln, F. (unter Zers.) bei 280°, l. in 85%ig. A. und CH<sub>3</sub>OH; wl. in h. Eg. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenylacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As. B. aus p-Chloracetylaminophenylacetamid (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Durch Ausfällen der h. ammoniakalischen Lsg. mit Eg. resultieren federartiger Gebilde mkr. Haare, swl. in h. W. und 50%ig. A. Die Verb. schmilzt bis 280° nicht und ist gegen Alkalien äußerst empfindlich. — *Na-Salz*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>AsNa·2,5H<sub>2</sub>O. Glänzende Plättchen, ll. in W. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenylacetamid, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>AsC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub>(p). B. aus p-Chloracetylaminophenylacetamid (l. c.) durch 5-stdg. Kochen. Das erhaltene gelatinöse Rk.-Prod. wird mit W. versetzt und filtriert. Zur Lsg. der Arsinsäure wird mit verd. NH<sub>3</sub> in der Maschine geschüttelt. Das mit Tierkohle von den gelatinösen Verunreinigungen getrennte Filtrat ergibt mit Eg. die Arsinsäure. Die heiße Na-Salzlsg. ergibt mit Eg. federartige Gebilde kleiner Haare, die in h. W. und 50%ig. A. fast unl. sind, bis 280° tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>AsNa·3H<sub>2</sub>O. Mit A. ausfällbare mkr. hexagonale Platten. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-2-aminophenoxyacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As·H<sub>2</sub>O = p-H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>AsC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>(o). B. aus o-Chloracetylaminophenoxyacetamid (l. c.). Das Rk.-Prod. wird in NH<sub>3</sub> gelöst und ergibt beim Ausfällen in der Wärme mit Eg. eine voluminöse M. mkr. Nadeln, swl. in h. W., wl. in h. 50%ig. A., woraus kleine, glänzende Nadeln resultieren. Zers.-Punkt der wasserfreien Verb. bei 280°. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenoxyessigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>As·H<sub>2</sub>O = p-H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>AsC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H(m). 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH und 25 g m-Chloracetylaminophenoxyessigsäure (l. c.) werden 1 Stde. gekocht. Man setzt zu dem Rk.-Prod. überschüssige HCl. Aus verd. h. alkal. Lsg. mit HCl (Indicator: Kongorot) radial angeordnete M. von Mikrokristallen, l. in h. W. und 50%ig. A. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich bei 250–260°. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenoxyessigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>As. B. in analoger Weise aus p-Chloracetylaminophenoxyessigsäure (l. c.). Aus h. alkal. Lsg. mit HCl in Form kleiner Kugeln ausfällbar. Die h. Lsg. des Na Salzes ergibt mit Eg. flache, mkr. Nadeln und Plättchen, unl. in h. A., CH<sub>3</sub>OH und W., l. in h. 50%ig. A. Bis 285° tritt kein Schmelzen ein. — *Na-Salz*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>AsNa<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Glänzende mkr. Blättchen. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenoxyacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>As. B. aus 16 g p-Chloracetylaminophenoxyacetamid (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Aus h. verd. Salzlsgg. mit Eg. in Form von Scheiben oder Federn kleiner, flacher Nadeln, die bei 280° nicht schmelzen, swl. in h. W. oder 50%ig. A. — *Na-Salz*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>AsNa·5H<sub>2</sub>O. Die Amidogruppe ist gegen Alkali ziemlich empfindlich, man muß daher zur Herst. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwenden. Aus W. lange, flache mkr. Nadeln. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenoxyacetylarnstoff, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>As·0,5H<sub>2</sub>O = p-H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>AsC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub>(p). B. durch 4-stdg. Kochen aus 5,8 g p-Chloracetylaminophenoxyacetylarnstoff. Aus der Lsg. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Na-Acetat aussalzb. Das Na-Salz ergibt in der Wärme mit Eg. Rosetten mkr. Nadeln, swl. in h. W. und 50%ig. A., Zers.-Punkt ca. 290°. — *Na-Salz*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>AsNa·4H<sub>2</sub>O. Aggregate mkr. Nadeln.

*N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-methyl-4-aminophenoxyessigsäure, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>As = p-H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>AsC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H(o,p). 4,4 g Arsanilsäure in 20 ccm n. NaOH u. 5,2 g 3-Methyl-4-chloracetylaminophenoxyessigsäure (l. c.) werden 1 Stde. gekocht. Die alkal. Lsg. wird mit HCl ausgefällt. Aus wenig 50%ig. A. sehr schwer umkristallisierbar. Verd. Lsgg. des Na-Salzes ergeben mit Eg. warzenförmige Aggregate mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt bei 270°. L. in CH<sub>3</sub>OH, h. W., ll. in CH<sub>3</sub>OH und A. — *Na-Salz*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>AsNa<sub>2</sub>. Durch Ausfällen mit A. gut ausgebildete Nadeln. Ll. in W. (Der Krystallwassergehalt ist nicht bestimmt.) —



*N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminobenzolsulfamid,  $C_{14}H_{16}O_6N_3SAs = p-H_2O_5As-C_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4SO_2NH_2$ -(m). B. durch mehrstdg. Kochen äquivalenter Mengen von Natriumarsanilat, m-Chloracetylaminobenzolsulfamid (l. c.) u. NaJ in 50%ig. A. Die h., ammoniakalische Lsg. gibt mit Eg. flache, glänzende, mkr. Nadeln, die teilweise in Rosetten angeordnet sind. Zersetzungspunkt bei 265°. Swl. in h. W. u. 50%ig. A. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobenzolsulfonsäure,  $C_{14}H_{16}O_7N_3SAs \cdot 2H_2O = p-H_2O_5AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4SO_3H$ -(p). B. durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 16,5 g Arsanilsäure in 75 ccm n. NaOH u. 25 g Natriumchloracetylsulfanilat (l. c.). Die erhaltene Lsg. wird mit HCl (im Überschuß) versetzt. Aus verd., ammoniakalischer Lsg. mit HCl resultieren flache, glänzende Nadeln. L. in k. W., weniger l. in 10%ig. HCl. Ll. in h. W., woraus Aggregate kleiner, flacher Nadeln resultieren. Wl. in A. und unl. in Aceton. Die wasserfreie Verb. schm. (unter Zers.) bei 245–246°. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminobenzolsulfamid,  $C_{14}H_{16}O_6N_3SAs$ . B. aus 21,5 g p-Chloracetylaminobenzolsulfamid (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Die verd., h., ammoniakalische Lsg. ergibt mit Eg. Aggregate dünner, mkr. Blättchen und Nadeln. Unl. in h. W. und 50%ig. A., bis 280° tritt kein Schmelzen ein. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-amino-6-oxylbenzolsulfosäure,  $C_{14}H_{16}O_8N_3SAs \cdot 1,5H_2O = p-H_2O_5AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4(OH)SO_3H$ -(m,p). 22 g Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH u. 30 g des Natriumsalzes der 4-Chloracetylamino-6-oxylbenzolsulfosäure (l. c.) werden  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht und nach dem Abkühlen mit 25 ccm konz. HCl versetzt. Aus h. W. mkr. Blättchen. Swl. in h. A.,  $CH_3OH$  und Eg. In alkal. Lsg. tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. Die wasserfreie Verb. schm. bis 275° nicht. In W. leichter l. als in verd. HCl. — *N*-(Phenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminoacetophenon,  $C_{18}H_{21}O_6N_3As = p-H_2O_5AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4CO \cdot CH_3$ -(p). B. aus 4,3 g p-Chloracetylaminacetophenon (l. c.) mittels der NaJ-Methode. Aus h., verd. Salzlsgg. mit Eg. resultieren lange, feine Haare, die bis 280° nicht schm. Fast unl. in h. W., swl. in h., 50%ig. A. In konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe l.

*Derivate der o-Arsanilsäure.* *N*-(Phenyl-2-arsinsäure)glycinanilid,  $C_{14}H_{16}O_4N_2As \cdot H_2O = o-H_2O_5AsC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_5$ . B. in analoger Weise wie das p-Derivat aus o-Arsanilsäure und Chloracetanilid. Aus 50%ig. A. radial angeordnete M. kleiner Prismen. F. der wasserfreien Verb. (unter Gasentw.) 160–163°. Sll. in h., 50%ig. A., wl. in der Kälte. Swl. in h. W. und Eg., ll. in h. Eg. u. k.  $CH_3OH$ , weniger ll. in A. — *N*-(Phenyl-2-arsinsäure)glycyl-2-aminophenol,  $C_{14}H_{16}O_5N_2As \cdot 0,5H_2O$ . 22 g o-Arsanilsäure u. 19 g o-Chloracetylaminophenol werden in 200 ccm 2-n. NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Man löst in  $NH_3$  zur Abtrennung des als Nebenprod. gebildeten o-Aminophenoxyessigsäureanhydrids. Die alkal. Lsg. ergibt mit Eg. schöne Ballen glänzender Nadeln. F. der wasserfreien Verb. (unter Zers.) 151 bis 153°. Aus h. W., in welchem es swl. ist, lange, seidige Nadeln. Wl. in k. A. oder  $CH_3OH$ , ll. in h., 50%ig. A. Die alkal. Lsg. wird mit diazotierter Sulfanilsäure leicht gekuppelt. — *N*-(Phenyl-2-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol,  $C_{14}H_{16}O_5N_3As \cdot 2H_2O$ . 22 g o-Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH u. 19 g m-Chloracetylaminophenol werden  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Aus der ammoniakalischen Lsg. fallen mit Eg. gummiartige Verunreinigungen aus, durch Ansäuern des h. Filtrats mit HCl (gegen Kongorot) resultieren Bündel röhlicher, mkr. Plättchen. F. 103–105° der wasserfreien Verb. (unter Zers.) bei 180°. Ll. in A.,  $CH_3OH$ , Eg. und h. W. In alkal. Lsg. tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N*-(Phenyl-2-arsinsäure)glycyl-4-aminophenol,  $C_{14}H_{16}O_5N_2As$ . B. durch Einw. äquimolekularer Mengen o-Arsanilsäure und p-Chloracetylaminophenol. Die ammoniakalische Lsg. wird zur Entfernung von Verunreinigungen mit Eg. versetzt u. das Filtrat gegen Kongorot mit HCl angesäuert. Kurze, farblose, mkr. Plättchen. F. (unter Zers.) 208–209°. Swl. in h. W., ll. in h.  $CH_3OH$  und 50%ig. A.



*Derivate der m-Arsanilsäure.* *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycinanilid,  $C_{14}H_{15}O_4N_2As$ . B. aus m-Arsanilsäure u. Chloracetanilid. Aus 50%ig. A., dann aus Eg. Rosetten kleiner, kremefarbener Prismen, die Eg. enthalten, F. (unter Zers.) 217—218°. Wl. in h. W., leichter l. in h. 50%ig. A. u. Eg., l. in k. 95%ig. A. — *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycyl-2-aminophenol,  $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ . B. durch Kochen von 22 g m-Arsanilsäure in 100 ccm n. NaOH und 19 g o-Chloracetylaminophenol. Durch Lösen in  $NH_3$  wird von dem als Nebenprod. gebildeten Anhydrid der o-Aminophenoxyessigsäure getrennt. Nach Abtrennung der mit Eg. ausfällbaren Verunreinigungen wird mit HCl (gegen Kongorot) angesäuert, es resultieren farblose, flache, mikr. Nadeln, F. (unter Zers.) 190—192°. Swl. in k. Wasser, leichter l. in h. W., wl. in 50%ig. und 95%ig. A., leichter l. beim Erwärmen, l. in k.  $CH_3OH$  und Eg. Das Ammoniumsalz bildet kleine Nadeln. — *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol,  $C_{14}H_{15}O_5N_2As \cdot 1,5H_2O$ . B. aus 26,4 g m-Arsanilsäure und 23 g m-Chloracetylaminophenol. Aus 50%ig. A., zur Reinigung wird mit Tierkohle gekocht, schwach purpurfarbendes Pulver kleiner, unregelmäßiger Plättchen und flacher Nadeln. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich zwischen 180 und 190°. In k.  $CH_3OH$  leichter l. als in den anderen Lösungsmitteln. In h. A. und Eg. leichter l. als in h. W. Unl. in Aceton, Bzl. und Ä. — *N*-(Phenyl-3-arsinsäure)glycyl-4-aminophenol,  $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ . B. aus 22 g m-Arsanilsäure u. 19 g p-Chloracetylaminophenol. Das Hydrochlorid bildet kleine Nadeln, durch Lösen in  $NH_3$  und Ansäuern mit HCl (gegen Kongorot) resultiert die Verb. Aus wenig h. W., in welchem es ll. ist, mikr. Plättchen. Die Lösung muß sehr langsam abgekühlt werden. Zersetzungspunkt bei 180°. Wl. in k. W., ll. in h. A., l. in  $CH_3OH$ , wl. in h. Aceton. In w. verd. HCl l.

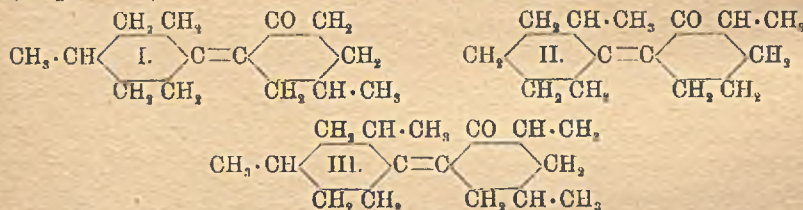
*Derivate der substituierten p-Arsanilsäuren.* *N*-(2-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol,  $C_{16}H_{17}O_5N_2As$ . 30 g des Na-Salzes der o-Methylarsanilsäure (aus o-Toluidin) und 17 g m-Chloracetylaminophenol werden in Rk. gebracht. Aus der ammoniakalischen Lsg. mit Eg. ausfällbar in Form langer, flacher mikro. Nadeln. Zersetzungspunkt bei 285°. Unl. in h. W., l. in h. 50%ig. Alkohol. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N*-(2-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycyl-4-aminophenol,  $C_{16}H_{17}O_5N_2As$ . B. in analoger Weise wie die vorstehende Isomere. Aus verd.  $NH_3$  mit Eg. mikroskopische, spindelförmige Nadeln. Zersetzungspunkt bei 232—234°. Swl. in h. W. und etwas löslicher in h. 50%ig. A. — *N*-(3-Methylphenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol,  $C_{15}H_{17}O_5N_2As$ . B. in analoger Weise aus 2-Methyl-4-aminophenylarsinsäure (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1588; C. 1919. I. 619). Aus h. ammoniakalischer Lsg. mit Eg. Aggregate spindelförmiger Mikrokrystalle. Zersetzungspunkt 232—235°. Swl. in h. W. und Ä., leichter l. in h. 50%ig. A. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *N*-(2-Carboxyphenyl-4-arsinsäure)glycyl-3-aminophenol,  $C_{15}H_{15}O_7N_2As \cdot H_2O = o,p-HO_2C(H_2O_3As)C_6H_3 \cdot NHCH_2CONHC_6H_4OH$ -(m). 10 g 3-Carboxy-4-aminophenylarsinsäure (KAHN und BENDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3862; C. 1908. II. 301) werden in 80 ccm n. NaOH (ca. 2 Mol.) gelöst und nach Zusatz von 20 ccm 2-n. Eg. und 8 g m-Chloracetylaminophenol 1 Stde. gekocht. Aus alkal. Lsg. mit Eg. dünne, kleine Plättchen. Unl. in h. W. Etwas l. in h. A. und 50%ig. A., l. in h.  $CH_3OH$  und Eg. Die wasserfreie Verb. zersetzt sich bei 204—207°. In alkal. Lsg. tritt Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1610—44. Sept. [2/7.] 1919. New York, Lab. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

Benno Elsner, *Notiz über Brenzcatechin.* Brenzcatechin gibt in k. wss. Lsg. mit überschüssigem Barytwasser einen Nd. der Verb.  $Ba \cdot C_6H_4O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ ; silbergraue, perlmutterglänzende Blättchen, die in der Lsg. ihre Farbe behalten, aber beim Filtrieren metallgrau, beim Trocknen bald ganz dunkel werden. Bei



100° werden ca. 1 Mol., bei 130° ca. 2 Mol., bei 230° ca. 3 Mol. H<sub>2</sub>O abgegeben, der Rest nur unter Zers. Die Fällungsark. ist wegen der geringen Löslichkeit der Verb. in W. ziemlich empfindlich (100 ccm der bei 20° gesättigten Lsg. enthalten 0,082 g) und läßt sich vielleicht zur Trennung der 3 Dioxycyclohexanone, da Resorcin und Hydrochinon mit Ba(OH)<sub>2</sub> keinen Nd. geben. — Brenzcatechin ist wl. in k. Bzl. (Monatshefte f. Chemie 40. 361—62. 29/11. [10/7.\*] 1919. Brünn, Inst. f. organ., Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie der deutschen Techn. Hochschule.) HÖHN.

Marcel Godchot und Félix Taboury, *Über einige neue bicyclische Ketone.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 62; C. 1919. III. 709.) *p*-Methylcyclohexyliden-*p*-methylcyclohexanon (I.). Fl. von mentholartigem Geruch. Kp.<sub>60</sub> ca. 185°; D.<sup>10</sup> 0,9659; n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,4968. Oxim. Feine Nadeln; F. 155°; zll. in verd. A. — *p*-Methylcyclohexyl-*p*-methylcyclohexanon, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O. Aus der vorhergehenden Verb. durch katalytische Hydrierung mit Platin. Fl. Kp.<sub>50</sub> 170—175°; D.<sup>24</sup> 0,947; n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4852. Oxim. Krystalle; F. 123—124°. — *o*-Methylcyclohexyliden-*o*-methylcyclohexanon (II.). Fl. von mentholartigem Geruch. Kp.<sub>40</sub> 175°; D.<sup>12</sup> 0,9926; n<sub>D</sub><sup>12</sup> = 1,500. Oxim. Fl. Kp.<sub>30</sub> 160—165°. Semicarbazon. Krystalle. F. 177—178°. — *o*-Methylcyclohexyl-*o*-methylcyclohexanon, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O. Fl. von angenehmem Geruch. Kp.<sub>45</sub> 166—169°; D.<sup>12</sup> 0,9748; n<sub>D</sub><sup>12</sup> = 1,4974. Oxim. Öl. Ein Semicarbazon konnte, wohl infolge sterischer Hinderung, nicht erhalten werden. — *o*-Methylcyclohexyl-*o*-methylcyclohexanol, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>·OH. Aus einer der beiden vorhergehenden Verbb. durch A. und Natrium. Fl. von mentholartigem Geruch. Kp.<sub>40</sub> 165—168°; D.<sup>18</sup> 0,973; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5034. Allophanat. Dargestellt nach BÉHAL (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 945; C. 1919. III. 488; Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 473). Tafeln aus Bzl. mit Krystallbenzol, das beim Liegen an der Luft rasch abgegeben wird. F. 223°. — Dimethylcyclohexylidendimethylcyclohexanon (III.). Aus Dimethylcyclohexanon-1,3,4. Fl. Kp.<sub>40</sub> 184—185°; D.<sup>10</sup> 0,956; n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,493. Oxim. Öl. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten



werden. — Dimethylcyclohexylidendimethylcyclohexanol, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>·OH. Aus der vorhergehenden Verb. durch A. und Natrium. Fl. von angenehmem Geruch. Kp.<sub>40</sub> 188—191°; D.<sup>10</sup> 0,945; n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,496. Allophanat. Tafeln aus Bzl. mit Krystallbenzol, das an der Luft abgegeben wird. F. 232°. — Bei der Einw. von Calciumhydrid auf Thujon entstehen hochpolymerisierte Prodd., die nicht gereinigt werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1168—71. 15/12. 1919.) RICHTER.

Otto Gerngroß, *Über einige an der Aminogruppe arylisierte Derivate des 4(5)-Methyl-5(4)-aminomethylimidazols und die Synthese des [β-p-Oxyphenyläthyl]-[β-4(5)-imidazolyläthyl]-amins.* Durch Reduktion des früher dargestellten Anils des 4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-formaldehyds (Formel I.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 512; C. 1912. I. 1120) bildet sich das [4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]-anilin (II.), das in Anbetracht der physiologischen Wirksamkeit der Imidazolylalkylamine Interesse bietet. Die Rk. gelingt glatt, wenn man das Anil (I.) in Mengen, die zweckmäßig 0,5 g nicht übersteigen dürfen, in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre rasch mit Na in isoamylalkoh. Lsg. reduziert. Denselben Körper erhält Vf. vorteilhafter durch Einw. von Anilin auf das durch A. J. EWINS (Journ. Chem. Soc. London 99. 2054:

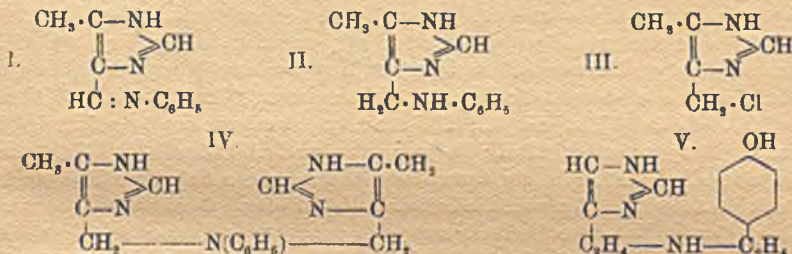


C. 1912. I. 144) leicht zugänglich gewordene *4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylimidazol* (III.). Die Rk. geht aber nicht glatt von statten. Bei Verwendung molekularer Mengen von Anilin und Chlorid entsteht vorwiegend das *N-[Di-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-anilin* (IV.), dessen B. jedoch bei Verwendung von Anilin und Chlorid im molekularen Verhältnis 2 : 1 zurückgedrängt werden kann. Die Trennung der beiden Amine läßt sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aceton fast quantitativ bewirken. Die Konstitution dieser Verb. (IV.) ergibt sich vor allem daraus, daß die Aminogruppe in der Seitenkette (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 50; C. 1920. I. 219) nicht benzoilyliert werden kann, ein Beweis, daß die Aminogruppe erschöpfend substituiert ist. Das Mono [4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-anilin (II.) dagegen ergibt ein Monobenzoilylderivat. In den Verbb. II. u. IV. sind die Imidazolringe vollkommen resistent gegen die Einw. von Benzoylchlorid und NaOH. Die BAMBERGERSche Aufspaltung des Ringes (vgl. BAMBERGER u. BERLÉ, LIEBIGS Ann. 273. 342; C. 93. I. 777 und Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1913; C. 1913. II. 512) konnte in keinem Falle beobachtet werden. Bei der Einw. von  $\beta$ -Phenyläthylamin auf das *4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylimidazol* ist die Tendenz zur B. des zweifach substituierten Amins noch größer als beim Anilin. Je nach Wahl der Versuchsbedingungen ist die vorwiegende B. des mono- oder disubstituierten Prod. zu regeln. Bei der Einw. von *p*-Phenylendiamin auf *Methylimidazolylmethylchlorid* bildet sich nur das *N-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-p-phenylendiamin*. — In diesem Zusammenhange führen Vff. die Synthese des [ $\beta$ -*p*-Oxyphenyläthyl]- $\beta$ -4(5)-imidazolyläthyl]aminals (V.) durch, in dem die beiden pharmakologisch wertvollen Prinzipien des *Secale cornutum*, das  $\beta$ -[4(5)-Imidazolyläthyl]-amin (Histamin) und das [ $\beta$ -*p*-Oxyphenyläthyl]-amin (Tyramin), gleichsam ineinander substituiert sind. Sie erhalten diese Verb. (V.) durch Einw. von freier *Imidazolyläthylaminbase* auf  $\beta$ -*p*-Oxyphenyläthylchlorid und Reinigung des Kondensationsprod. über das Pikrat und Dichlorhydrat. Das  $\beta$ -*p*-Oxyphenyläthylchlorid gewinnen Vff. nach F. EHRlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2436; C. 1912. II. 1356) als farbloses Öl, das entgegen früheren Beobachtungen (vgl. auch J. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1274; C. 1912. I. 1889) bei der Abkühlung zu einer festen, strahligen Krystallmasse vom F. +8—9° erstarrt.

Experimenteller Teil. [*4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl*]-anilin (II.). Darst. nach den beiden angegebenen Methoden und Reinigung über das Dichlorhydrat. Glänzende 4- u. 6-seitige Platten aus verd. A., F. 182°. Swl. in sd. W.; unl. in Lg.; l. in etwa 20 Tln. sd. Aceton; ll. in w. Pyridin; zwl. in sd. Ä. Die Lsgg. der Base reagieren stark alkal. gegen Lackmus. Mit Diazobenzolsulfosäure gibt sie in sodaalkal. Lsg. die bekannte blutrote Färbung. Ll. in verd. selbst schwachen Säuren, unl. in wss. Alkalien. *Dichlorhydrat*: viereckige Plättchen aus h. absol. A., die sich bei 175° grün färben, bei 195° sintern und bei 199° zu einer gelben, durchsichtigen, blasigen M. schm. Ll. in W. u. Methylalkohol, fast unl. in Aceton, Essigester und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Bei längerem Stehen an der Luft färbt es sich unter leichter Zers. grün. Die Benzoilylierung der freien Base führt zum *N-[4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]benzanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{COC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Glänzende, quadratische Platten aus verd. A., F. 203°. Ll. in Methylalkohol, l. in Aceton und w. Chlf.; wl. in Ä.; swl. in W. Den Lösungsmitteln erteilt die Substanz starke alkal. Rk. gegen Lackmus. Ll. in n. HCl, unl. in NaOH. Beim Versetzen mit der etwa 30-fachen Menge 20%ig. HCl gibt sie das *salzsaure Salz*: große, derbe Prismen vom F. 230°. Erst nach längerem Erhitzen mit 20%ig. HCl wird die Benzoilylgruppe abgespalten, die also ziemlich fest sitzt — ein Zeichen, daß sie nicht in den Imidazolring, sondern in die Seitenkette eingetreten ist. — *N-[Di-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-anilin* (IV.). Darst. aus 1 Mol. salzsaurem [4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]chlorid in methyl-



alkoh. Lsg. u. 1 Mol. Anilin (4 Stdn. auf dem Sandbade unter Rückfluß). Nadelchen vom F. 197—198°. L. in etwa 35 Tln. sd. A.; unl. in W., ebenso in Aceton; letztere Eigenschaft ermöglicht eine bequeme Trennung des Di- vom Monosubstitutionsprod. Zll. in Methylalkohol; diese Lsg. reagiert stark alkal. gegen Lackmus; swl. in Essigester, Bzl., Chlf.; unl. in Tetrachlorkohlenstoff, Xylol und Lg. Mit Diazobenzol-sulfosäure in sodaalkal. Lsg. gibt sie eine blutrote Färbung. Ll. in Essigsäure; unl. in NaOH. Durch Benzoylchlorid u. NaOH wird die Verbindung nicht verändert.



In Gemeinschaft mit Hans Nast. [4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]-[β-phenyläthyl]amin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Darst. aus 1 Mol. salzsaurem [4(5)-Methylimidazolyl-5(4)-methyl]chlorid und etwas mehr als 3 Mol. β-Phenyläthylamin in methylalkoh. Lsg. — *Dipikrat*: Prismen aus Aceton, die bei 204° sintern u. bei 208° zu einer dunkelbraunen Fl. schmelzen. Lösl. in 60—70 Tln. sd. Acetons; ll. in Oxalsäureäthylester u. Eg.; wl. in h. A., Methylalkohol u. Essigester; unl. in W. und Tetrachlorkohlenstoff. — *Dichlorhydrat*: Glänzende Krystallblätter, etwas hygroskopisch, schm. bei 249° unter Schäumen zu einer dunkelbraunen Fl., ll. in W., 96% A. und Methylalkohol; swl. in absol. A. und Aceton. — *Goldsalz*: glänzende, gelbe Krystallfitter, die bei 212° verschäumen. Swl. in W., ll. in A., sl. in Methylalkohol. — {Di-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-[β-phenyläthyl]amin,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Darst. aus 1 Mol. salzsaurem [Methylimidazolyl]-methylchlorid und 2 Mol. Phenyläthylamin in methylalkoh. Lsg. — *Tripikrat*: gelbe, glänzende Krystallfitter aus h. Eg., die bei 160° sintern und bei 174° unter leichtem Schäumen zu einer orangeroten Fl. schmelzen; l. in 10 Tln. sd. Acetons; ll. in k. Pyridin und sd. Oxalsäureester; swl. in A., Methylalkohol, Isoamylacetat, Isoamylalkohol und Essigester; unl. in Chlf., Ä. und Lg. — *Chlorhydrat*, stark hygroskopisch. — *Chloroplatinat*: anfangs ölig, dann hygroskopische zarte Platten, die sich oberhalb 200° schwarz färben und bei 270° noch nicht geschmolzen sind. In sd. W. l. unter teilweiser Zers. Swl. in h. A. und Methylalkohol; unl. in Aceton. — *N-Mono-[4(5)-methylimidazolyl-5(4)-methyl]-p-phenylendiamin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . Aus 1 Mol. Phenylendiamin in methylalkoh. Lsg. — *Trichlorhydrat*: vierseitige, rhombische, hygroskopische Platten, die bei 257° zu einer blasendurchsetzten roten M. schm. Sl. in W., konz. HCl, Methylalkohol und wss. A.; wl. in absol. A. u. Isoamylalkohol; unl. in Essigester und Bzl. — *Dipikrat*: gelbe Krystalle, die aus sd. absol. A. und Eg., in denen es mäßig l. ist, als rote Platten krystallisieren. L. in 60 Tln. h. W.; ll. in Aceton und h. Methylalkohol; swl. in Essigester, unl. in Ä. — [β-p-Oxyphenyläthyl]-[β-4(5)-imidazolyläthyl]amin (V.). Die zur Darst. dieser Base benötigte freie Histaminbase wurde durch Zers. der wss. Lsg. des [Imidazolyläthyl]amindichlorhydrats mit Soda und Extraktion des zur völligen Trockne eingedampften Gemisches mit absol. A., in dem das Histamin ll. ist, hergestellt. Darst. der Verb. V. aus Histaminbase und β-p-Oxyphenyläthylchlorid in methylalkoh. Lsg. (10 Stdn. im Einschlußrohr bei 100°). Zunächst B. des *Dipikrats*, orangerote Nadeln, die bei 201½° zu einem roten, blasenerfüllten Öl



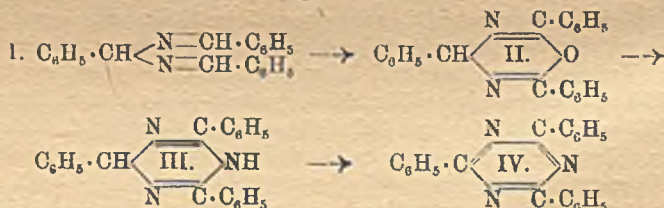
wchm. L. in 30 Tln. sd. Acetons, in 60 Tln. sd. Methylalkohols in 120 Tln. h. A.: zwl. in h. Amylacetat, Amylbenzoat und Isoamylalkohol, leichter in Eg. Mit 5-n. HCl bildet es das *Dichlorhydrat*, F. 199–200°. Sl. in W. mit neutraler Rk., sl. in Methylalkohol, fast unl. in Aceton und Essigester. Gibt in konz. Lsgg. mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische, braungrünliche Färbung. Versetzt man seine wss. Lsg. mit einem Überschuß von  $\text{NH}_3$ , so gewinnt man durch Eindampfen im Vakuum das in W. ll., alkal. reagierende *Monochlorhydrat*. Atlasglänzende, vierseitige Plättchen vom F. 193°. Schwerer l. in A. als das Dichlorhydrat. Beide Chlorhydrate haben einen ausgesprochen bitteren Geschmack. Zur Darst. der *freien Base* versetzt man die etwas freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltende wss. Lsg. des Chlorhydrats mit feingepulvertem Silbersulfat, entfernt aus dem Filtrat das Silber und die Schwefelsäure u. dampft die Lsg. im Vakuum ein. Mkr., vierseitige Prismen vom F. 156°. L. in 6 Tln. sd. A.; ll. in Aceton, weniger gut in sd. Essigester: swl. in Ä. Reagiert stark alkal.; ll. in Säuren und Alkalien. Mit Dinazobenzol-sulfosäure in alkal. Lsg. gibt sie ebenso wie das salzsaure Salz eine blutrote Färbung, mit MILLON'schem Reagens die bekannte Rotfärbung. Durch Lösen der freien Base in der auf 1 Mol. berechneten Menge HCl entsteht das Monochlorhydrat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2304–18. 13/12. [3/11.] 1919. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

WEGE.

**J. Bougault und P. Robin**, *Über die Oxydation der Hydramide*. Bei der Oxydation von *Hydrobenzamid* (I.) mit Jod und Soda in wss.-benzolischer Lsg. entsteht in 30–40%ig. Ausbeute *Triphenylcyanidin* (IV.). Die Rk. verläuft vermutlich über die Zwischenstufen II. und III. — *Hydrocinnamid* gibt bei analoger Behandlung nur amorphes Harz; dieser Verb. dürfte daher, wie schon DELÉPINE (Thèse de doctorat ès sciences, Paris 1898) annahm, nicht die Konst. eines Hydramids zukommen. Bei der Hydrolyse des Triphenylcyanidins mit HCl in essigsaurer Lsg. bei 120° wurde neben Benzoesäure und  $\text{NH}_3$  *Benzamidin* erhalten; die Mengenverhältnisse entsprechen ungefähr der Gleichung:



Analoge Resultate geben *Trimethoxyphenylcyanidin*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_3$ , und *Trimethylenedioxyphenylcyanidin*,  $(\text{CH}_2 \langle \text{O} \rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CN})_3$ , die aus *Hydroanisamid*, bzw.



*Hydropiperonylamid* erhalten wurden. So entsteht bei der Hydrolyse von Trimethoxyphenylcyanidin Anissäure, *Anisamidin*,  $\text{NH}_3$ , etwas p-Oxybenzoesäure und vermutlich auch etwas p-Oxybenzamidin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 978–80. 24/11. 1919.)

RICHTER.

**E. Léger**, *Beitrag zur Kenntnis des Cinchonidins*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1919. III. 677.) Nachzutragen ist folgendes.  $\beta$ -Cinchonidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ . Wurde aus dem Basengemisch als wl. basisches Tartrat isoliert. Die Base bildet Nadeln oder rhombenförmige Blättchen aus 90%ig. A. F. 240–241° (korr.) unter Zers.  $[\alpha]_D^{25} = -181,5^\circ$  (in 3 Äquivalenten HCl; 0,1985 g in 15 ccm);  $[\alpha]_D = -126,6^\circ$  (in abs. A.;  $p = 0,5$ ). Basisches Oxalat. Ll. in W. und A. Basisches Tartrat,  $2\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Nadeln. Wl. in W. und verd. A. Das  $\beta$ -Cinchonidin von NEUMANN (Monatshefte f. Chemie 13. 651;



C. 92. II. 830) unterscheidet sich von der beschriebenen Base durch das Drehungsvermögen u. die Schwerlöslichkeit des Oxalats. — *Acetyl-β-cinchonidin*,  $C_{21}H_{24}O_4N_2$ . Aus der Base u. Acetanhydrid. Amorph. — *Apocinchonidin*,  $C_{10}H_{22}ON_2$ . Schwere Krystallpulver aus mkr. Blättchen aus  $CH_3OH$  oder A. F. 254,7—256,7° (korr.) unter Zers. Wl. in k. A.  $[\alpha]_D^{24} = -166,6^\circ$  (in 3 Äquivalenten HCl; 0,1203 g in 15 ccm);  $[\alpha]_D^{21} = -134,4^\circ$  (in abs. A.; 0,1469 g in 15 ccm);  $[\alpha]_D^{22} = -139,3^\circ$  (in 2 Vol. Chlf. + 1 Vol. A.; 0,3017 g in 15 ccm). Basisches Hydrojodid. Enthält 29,3% HJ. Nadeln. Wl. in verd. A., swl. in W. und A. in der Kälte. — *Acetylapocinchonidin*,  $C_{21}H_{24}O_4N_2$ . Amorph. Ll. in A. und Ä., unl. in W. — *Oxydihydrocinchonidin*,  $C_{10}H_{24}O_2N_2$ . Die meisten Salze sind ll. in W. u. krystallisieren nicht.  $C_{15}H_{24}O_2N_2 + 2HCl$ . Nadeln. Wl. in k. 95%ig. A. Basisches Oxalat.  $2C_{10}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadeln. Swl. in W. und A. — *Diacyloxydihydrocinchonidin*,  $C_{22}H_{28}O_4N_2$ . Aus der Base u. Acetanhydrid bei 80°. Amorph. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 571—79. Okt. [11/7.] 1919.) RICHTER.

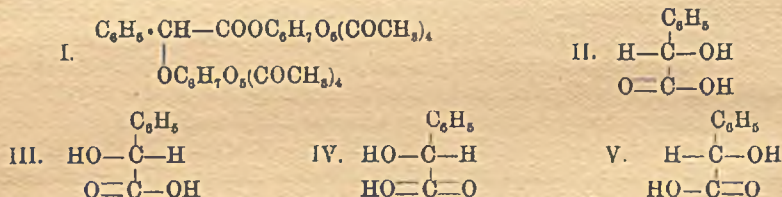
Edgar T. Wherry und Elias Yanovsky, *Die Krystallographie des Morphins und einiger seiner Abkömmlinge*. (Auszug.) Morphinmonohydrat, Kodeinmonohydrat u. einhydrisch (Morphinmethylester), Morphinäthylestermonohydrat u. Heroin (Diacylmorphin), anhydrisch, krystallisieren im rhombischen System; bei Berechnung der Achsen wurden bestimmte Beziehungen zwischen diesen gefunden, die es ermöglichen, die Richtung im Krystall, in der Eintritt der  $CH_2$ -Gruppe, des Krystallwassers u. der Acetylgruppe stattgefunden hat, zu erkennen. (Journ. Washington Acad. of Sciences 9. Nr. 16; Journ. Franklin Inst. 188. 565—66. Okt. 1919.) RÜHLE.

Ernst Späth, *Die Identität des Aribins mit dem Harman*. Das aus der Rinde der brasilianischen *Arariba rubra* Mart. (Sickingia rubra SCHUMANN) erhaltliche *Aribin* (RIETH, LIEBIGS ANN. 120. 247) erwies sich als identisch mit dem *Harman*,  $C_{12}H_{10}N_2$  (O. FISCHER, Festschrift zum 80. Geburtstag des Prinzregenten LUTPOLD; C. 1901. I. 957); die RIETHsche Formel  $C_{23}H_{30}N_4$  ist zu streichen. — Aus dem Hydrochlorid mit  $Na_2CO_3$  freigemachtes und aus Benzol krystallisiertes *Aribin* hat F. 237—238° (FF. in evakuierten Röhren bestimmt), *Harman* nach einmaliger fraktionierter Sublimation F. 235—236°; Gemisch F. 236—237°. Die Base krystallisiert in wahrscheinlich monoklinen (LEITMEIER) Pyramiden u. Säulen. — *Chloroaurat*, orangegelbe Krystalle, bräunt sich im Vakuum bei 207°, schm. bei 211—213° unter Schwärzung u. Aufschäumen. — *Chloroplatinat*, strohgelbe Nadelchen, bräunt sich im Vakuum schwach bei 255—260°, bei 280° braun, ohne zu schm. — *Pikrat*, gelb, krystallinisch, im Vakuum bei 215° lichtbraun, bei ca. 240° dunkelbraun, bei 250—255° schwarz. (Monatshefte f. Chemie 40. 351—59. 29/11. [10/7.\*] 1919. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

P. Karrer, C. Nägeli und H. Weidmann, *Glucoside IV. Mitteilungen über die Glucoside der Mandelsäuren, Milchsäure und Salicylsäure. Eine neue chemische Spaltung der Mandelsäure*. (III. Mitt. vgl. Helv. chim. Acta 2. 242; C. 1918. III. 492). Als Vff. nach der früher gegebenen Vorschrift Acetobromglucose auf l-mandelsaures Ag einwirken ließen, beobachteten sie neben dem l-Mandelsäuretetraacetylglucoseester und der Tetraacetylglucosido-l-mandelsäure noch reichliche B. der Verb. I. Diese kann sich aus den beiden zuerst genannten Verb. durch Eintritt eines zweiten Zuckerrestes bilden. Aus d-mandelsaurem Ag bildet sich merkwürdigerweise ein entsprechender Tetraacetylglucosido-d-mandelsäuretetraacetylglucoseester nicht. Aus dem Ag-Salz der inaktiven Mandelsäure erhielten schließlich Vff. einen Tetraacetylglucosidomandelsäuretetraacetylglucoseester, der mit dem aus l-mandelsaurem Ag identisch war. Da sich die Zuckerreste aus diesem Körper leicht abspalten lassen, so ist damit eine rein chemische Spaltung der Mandelsäure durchgeführt. Gegenüber der Spaltungsmethode von MARCKWALD und MC KENZIE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 469; C. 1901. I. 666) besitzt die Methode den Vorzug,



daß der Tetraacetylglucosidomandelsäuretetraacetylglucosester in optisch reiner Form entsteht. Die Tatsache, daß die l-Mandelsäure zwei, die d-Mandelsäure nur einen Zuckerrest aufnehmen kann, läßt sich wie folgt erklären. Bei einer der beiden Mandelsäuren kann das Hydroxyl der COOH-Gruppe zum alkoh. OH benachbart liegen (II.), beim anderen räumlich entfernt (III.). Es ist einleuchtend, daß in III. die beiden Tetraacetylglucosreste räumlich besser Platz haben als in II. Der l-Mandelsäure ist deshalb die Konfiguration III., der d-Mandelsäure die Konfiguration II. zuzuschreiben. Diese Hypothese setzt voraus, daß das Hydroxyl und der doppelt gebundene O der COOH-Gruppe räumlich fixiert sein können. Damit ergeben sich 4 Konfigurationsformen für die Mandelsäuren (II., III., IV., V.). Je zwei dieser Stereoisomeren stehen vielleicht für gewöhnlich im Gleichgewicht. — Vf. erhielt seinerzeit (KARRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 833; C. 1917. II. 381) durch Einw. von Acetobromglucose auf salicylsaures Ag Salicylsäuretetraacetylglucosester u. Tetraacetylglucosidosalicylsäure. Durch Barytwasser konnte letztere in reine d-Glucosidosalicylsäure verwandelt werden; sie ist die Carbonsäure des Salicins und Helicins, sie ist deshalb als *Salicylsäure* zu bezeichnen.



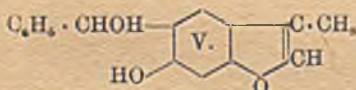
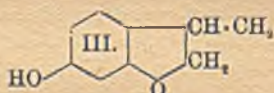
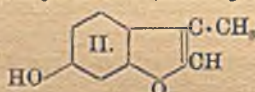
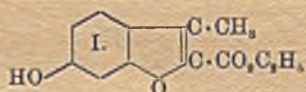
Versuchssteil. *β*-d-Glucosido-l-mandelsäure (*Prunasinsäure*) u. *β*-d-Glucosido-d-mandelsäure (*Sambunigrinsäure*). Zur Darst. wird ergänzend folgendes mitgeteilt (vgl. I. c.): Man verseift die entsprechenden Tetraacetylverb. durch 24-stdg. Einw. von k. gesättigter Barytlg., fällt das Ba mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engt das Filtrat bei 40° im Vakuum ein. Nadeln aus A. (mit 1 Mol. A.); II. in W., A., Pyridin; swl. in Ä., Essigester, Lg. — *β*-d-Glucosido-d,l-milchsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, B. durch Verseifung des *β*-tetraacetyl-d-glucosido-d,l-milchsauren Ammoniums mit Barytwasser wie oben; weißes Pulver (durch Verdampfen der alkoh. Lsg. und Auskochen mit Ä.): hygroskopisch; II. in W. u. A. — *β*-Tetraacetyl-d-glucosido-l-mandelsäuretetraacetylglucosester, C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> = I., B. ca. 25 g l-mandelsaures oder d,l-mandelsaures Ag und 44 g Acetobromglucose werden mit 250 g Toluol 1½ Min. verkocht. Das Filtrat wird abgekühlt (in Toluol verbleibt die Tetraacetylglucosido-l-mandelsäure). Krystalle aus Essigester; F. 235°; II. in Chlf. und k. Essigester; swl. in A., Ä., k. Essigester; [α]<sub>D</sub><sup>11</sup> (in Chlf.) = -74,96°. Die Ausbeute aus d,l-mandelsaurem Ag war nur halb so groß wie aus l-mandelsaurem Ag. Geht durch mehrstdg. Erwärmen mit HCl in reine l-Mandelsäure über. — *β*-d-Glucosidosalicylsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>)COOH · H<sub>2</sub>O, B. durch Stehenlassen von Tetraacetyl-d-glucosidosalicylsäure mit k. gesättigter Barytlg., Krystalle; F. 142° unter Zers.; sl. in W. und h. A., schwerer I. in k. A., unl. in Ä. u. Essigester. — *β*-Tetraacetyl-d-glucosidosalicylsäure [α]<sub>D</sub> (in Essigester) = -27,90°; [α]<sub>D</sub><sup>10</sup> = -28,47°. — *Salicylsäuretetraacetyl-d-glucosester*, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> (in Chlf.) = -39,50°; [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -39,66°. — *d-Mandelsäure-β-tetraacetylglucosester*, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +7,66°. (Helv. chim. Acta 2. 425-36. 1/10. [6/6.] 1919. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

P. Karrer und Fr. Widmer, *Synthesen in der Catechingruppe*. Bisher gelang es, nur Methylläther von catechinähnlichen Verb. herzustellen, es fehlte der Weg zur Herst. von Catechinen mit freien Hydroxylen. Es gelang, hierfür eine einfache Methode aufzudecken. — *m-Oxymethylcumarilsäureäthylester* = L, erhalten durch Versetzen von 1 Mol. Na in A. mit 1 Mol. Resorcin u. 1 Mol. Chloracetessigester



u. Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur neutralen Rk.; weiße Nadeln aus Bzl.; F. 178°. — *5-Oxy-2-methylcumaron-1-carbonsäure*, erhalten durch Kochen von Oxy-methylcumaronsäureester mit 2-n. NaOH und Fällen der Säure mit HCl; Nadeln aus h. W. (zll.); F. 226° unter CO<sub>2</sub>-Entw. — *2-Methyl-5-oxycumaron* = II., besser als nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2927) wird die Verb. durch vorsichtiges Erwärmen der 2-Methyl-5-oxycumaroncarbonsäure auf 180–190° hergestellt, wobei das Cumaron in weißen Nadeln sublimiert; F. 103°; die alkal. Lsg. zeigt blaue Fluoreszenz; wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> braunrot gefärbt, auf Zusatz von W. blau. Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verharzt das Cumaron zu Polymerisationsprodd. — *2-Methyl-5-oxycumaran* = III., erhalten durch Reduktion von 2-Methyl-5-oxycumaron mit Na u. A.; weiße Nadeln (durch Sublimation bei 120°); F. 96°; wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> nur schwach gefärbt, beim Verdünnen schwache Gelbfärbung. Bleibt längere Zeit unverändert. — *2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumaron* (*2-Methyldepsenon*),



C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = IV. B. In das Gemisch von 5-Oxy-2-methylcumaron in Ä. mit ZnCl<sub>2</sub> und Benzonitril wird trockener HCl eingeleitet. Das gebildete salzsaure Ketimid (grüne Krystalle, F. 77°) wird mit W. verkocht. Das gebildete Keton liefert gelbe Kryställchen aus Lg.; F. 158°; l. in wss. Alkalien mit gelber Farbe, daraus durch Säuren wieder fällbar. — *Na-Salz*, gelbe Nadeln. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt das Keton orangerot. — *Methyläther des 2-Methyldepsenons*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, aus dem Keton IV. mit alkal. Dimethylsulfat; gelbliche Krystalle aus Lg.; unl. in NaOH; etwas l. in h. W.; wird durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange gefärbt, die Säure gelb. — *2-Methyl-5-oxypdepsenol*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> = V., erhalten durch Erwärmen von 2-Methyl-5-oxypdepsenon in 5%ig. NaOH mit Zinkstaub auf 60°; schwach rosa Krystalle (aus Ä. mit Lg.), F. 141°; wird beim Erhitzen tiefrot; färbt sich durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange, durch FeCl<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. grün. — *2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumaran*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, erhalten durch Einleiten von HCl in das Gemisch von 2-Methyl-5-oxycumaron in Ä. mit Benzonitril und etwas ZnCl<sub>2</sub> und Verkothen des abgeschiedenen salzsauren Ketimids mit W. Das *2-Methyl-5-oxypdepsanon* bildet gelbe Nadeln aus Lg.; F. 159°; l. in Alkalien, durch Säuren wieder fällbar; l. in Ä., A., Bzl., Lg. Wird durch FeCl<sub>3</sub> grün gefärbt, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt orangerot. — *2-Methyl-5-oxypdepsanone*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> = VI., erhalten durch Erwärmen von Methyloxydepsanon mit wss. KOH und Zinkstaub auf 60°; rötliche Krystalle (aus Ä. mit Lg.); sehr hitze- und säureempfindlich; F. 152°; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt orange, FeCl<sub>3</sub> grün. (Helv. chim. Acta 2. 454–65. 1/10. [22/6.] 1919. Chem. Lab. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

Richard C. Tolman und Russell S. Bracewell, *Der molekulare Mechanismus des kolloidalen Zustandes*. II. Die Quellung des Fibrins in Alkalien. (I. vgl. TOLMAN und STEARN, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 264; C. 1918. I. 744.) Das Verhalten des Fibrins in Lsgg. starker Alkalien und von NH<sub>3</sub> für sich und bei Zusatz von Neutralsalzen ist ähnlich demjenigen in Lsgg. starker Säuren (I. c.) und kann durch die früher aufgestellte Theorie erklärt werden. Auch aus Lsg.



von Nichtelektrolyten (Rohrzucker) wird W. adsorbiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1503—10. Okt. [25/7.] 1919. Chicago [III.], Univ. of Illinois, Chem. Lab.) SPIEGEL.

**Russell S. Bracewell**, *Der molekulare Mechanismus des kolloidalen Zustandes*. III. *Die chemische Natur der Adsorption von Säuren und Alkalien durch die Eiweißmolekel*. (II. vgl. TOLMAN und BRACEWELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1503; vorsteh. Ref.) In den Verss., über die in den ersten beiden Mitteilungen berichtet wurde, ist wenigstens bei Anwendung starker Säuren und Alkalien eine ziemlich deutliche Maximalzahl der Äquivalente von Säure oder Base zutage getreten, die von *Fibrin* adsorbiert werden, eine Zahl, die selbst bei starker Erhöhung der Konz. in der Lsg. nicht merklich wächst. Hieraus kann eine weitere Unterstützung der Annahme abgeleitet werden, daß der Adsorptionsvorgang auf chemischen Faktoren beruht. Bzgl. der Menge Säure, die „neutralisiert“ wird, geht aus Verss. mit *Fibrin*, *Gelatine*, *Casein*, *Gliadin* und *Edestin*, weniger deutlich aus solchen mit *Serumglobulin*, *Excelsin*, *Amandin* und *Legumin* hervor, daß sie im Verhältnis zu den freien Aminogruppen steht. Bzgl. der Adsorption von Basen hat sich ein entsprechendes Verhältnis zur Anzahl der Dicarbonsäuren nicht sicher feststellen lassen. Auch ein Verhältnis zu der Zahl von Peptidbindungen, an denen Keto-Enolumlagerung stattfinden kann, ließ sich nicht dartun. Im allgemeinen scheinen die Eiweißkörper, die eine große Affinität für die Alkalien haben, reich an einfachen Aminosäuren mit unverzweigter Kette zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1511—15. Okt. [1/8.] 1919. Chicago [III.], Univ. of Illinois, Chem. Lab.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

**Ernst Zerner**, *Über den Chemismus der alkoholischen Gärung*. Vf. berichtet über das Ergebnis ausgedehnter Laboratoriumsverss., die im Auftrage der österreichischen Heeresverwaltung während des Krieges von ihm, sowie von J. Pollak, V. Stein und G. Weissweiler bzgl. des Verf. zur Gewinnung von Glycerin nach CONNSTEIN und LÜDECKE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1385; C. 1919. IV. 461) ausgeführt wurden und gegenüber den inzwischen von NEUBERG und REINFURTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1677; C. 1919. III. 799) veröffentlichten Ergebnissen einige Abweichungen ergaben. *Acetaldehyd* wird bei Glyceringärung in Form seiner Disulfitverb. fixiert. Er und *Glycerin* entstehen bei dieser Gärung in äquivalenten Mengen; außerdem bilden sich A. und CO<sub>2</sub>, sonst kein Prod. in nennenswerter Menge. Erhöhung des Sulfitzusatzes bei der Gärung steigert die Ausbeute an den beiden ersten, doch konnten nicht über 38% Glycerin erhalten werden. Statt Sulfit läßt sich auch *Natriumhydrosulfit* in Ggw. von Alkali verwenden, da es gleichfalls Aldehyd fixiert. Auch in Ggw. von Alkalien allein (Dicarbonat) erhält man eine vermehrte Ausbeute an Glycerin, aber nicht die korrespondierende Menge Aldehyd. Die vermutete B. von Aldol konnte nicht nachgewiesen werden; inzwischen ist die Umlagerung in A. und Essigsäure durch NEUBERG und HIRSCH (Biochem. Ztschr. 96. 175; C. 1919. III. 683) nachgewiesen worden.

Dafür, daß es nicht gelingt, durch entsprechend hohe Sulfitmengen den gesamten Zucker in Glycerin und Aldehyd umzuwandeln, führt NEUBERG die Dissoziation der Aldehyd-Disulfitverb. als Grund an; dem widerspricht aber die Tatsache, daß man bei mäßigen Sulfitzusätzen annähernd die dem Sulfit äquivalente Glycerinmenge erhält, bei extrem hohen (bis 200% des Zuckers) nur etwa  $\frac{2}{3}$  der Theorie. Vf. sieht die Ursache darin, daß die Rk. zwischen Sulfit und Aldehyd nicht momentan eintritt, so daß eine Konkurrenzaktion zwischen dem Sulfit und dem die Weiterverarbeitung zu A. und CO<sub>2</sub> bewirkenden Enzymkomplex zustandekommen kann.



Die *Disulfitverb. der Brenztraubensäure* und *Glycerinsäure* in Ggw. von Sulfit bewiesen sich im Gegensatz zu der Ansicht von NEUBERG als gärungsunfähig. Die NEUBERG'schen Befunde erklären sich dadurch, daß dieser ungenügende Mengen Sulfit oder Calciumsulfit benutzte, so daß noch ungebundene Brenztraubensäure zur Verfügung blieb. Es folgt daraus, daß weder Brenztraubensäure, noch Glycerinsäure die Vorstufe des Acetaldehyds in der Gärung bilden können. Daß es aber eine Säure sein muß, geht aus dem Verhalten bei Gärungen in Ggw. größerer Mengen *Natriumthiosulfat* hervor. Es scheidet sich hier nach kurzer Zeit Schwefel ab, entwickelt sich  $H_2S$ , und bleibt die Gärung nach einiger Zeit stehen (wohl infolge B. von organischen, für die Hefe giftigen Schwefelverb.). Auf den bis dahin verschwundenen Zucker erhält man eine sehr erhebliche Menge Glycerin. Setzt man außer Thiosulfat noch Natriumsulfit oder -carbonat zu, so geht die Gärung zu Ende mit gleichem Ergebnis, als ob gar kein Thiosulfat vorhanden wäre, auch ohne daß  $H_2S$  gebildet wird. — Zwei im Anhang mitgeteilte Unterss. bei normaler Vergärung von Rohrzucker und von Melasse lassen erkennen, daß auch hier, wie nach NEUBERG und HIRSCH (l. c.) bei Gärung mit  $NaHCO_3$  ein Maximum an Aldehyd aufzutreten scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 325—34. 14/2. 1920. [30/12. 1919.]) SPIEGEL.

Erich Reinau, *Kohlensäure und Pflanzen*. Es wird der Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Luft an  $CO_2$  u. dem Pflanzenwachstum erörtert (vgl. Vf., Chem.-Ztg. 43. 449; C. 1919. III. 1016). (Dtsch. Zuckerind. 44. 586—87. 5/12. 1919.) RÜHLE.

Otto Schubert, *Über Koloniebildung der Bakterien*. Die B. von Kolonien aus einer Zelle, u. Mk. beobachtet, wird für *Bac. subtilis* im Vergleich mit *Typhus-* und *Proteusbacillen* und für *Staphylokokken* beschrieben und erörtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 1—12. 10/1. Prag, Hygien. Inst. d. dtsh. Univ.) Sp.

Hermann Dold und Chen Yü hsiang, *Über die Lebensdauer einiger pathogener Bakterien (Typhusbacillen, Paratyphusbacillen, Dysenteriebacillen, Cholera vibrionen, Diphtheriebacillen) auf Papiergeld*. Aus den beschriebenen Verss. geht hervor, daß die untersuchten pathogenen Bakterien sich sämtlich auf dem Papiergeld mindestens so lange lebensfähig erhalten, daß eine Keimverschleppung durch Papiergeld in den Bereich der Möglichkeit gerückt ist. Andererseits wird vor einer Überschätzung der Gefahr der Keimübertragung durch Gebrauchsgegenstände wie Geld und ähnlichem gewarnt. (Arch. f. Hyg. 89. 63—70. [7/9. 1919.] Shanghai, Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie d. Deutsch. Medizinschule f. Chinesen.) BORINSKI.

Erich Putter, *Untersuchungen über das capillare Steigvermögen der Bakterien in Filtrierpapier*. Vf. hat nach dem von FRIEDBERGER angegebenen Verf. die capillare Steigfähigkeit einer großen Zahl von Bakterien untersucht und kommt zu folgenden Ergebnissen: Die Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Bakterien ist nur bei sehr großen Schwankungen von Einfluß auf die Steighöhe. Allein maßgebend für die Steighöhe ist das Adsorptionsverhalten, nicht dagegen die Beweglichkeit der Bakterien und ihr spezifisches Gewicht. Die Adsorption ihrerseits ist abhängig vom Gramverhalten der Bakterien, und zwar werden die Grampositiven im allgemeinen stärker adsorbiert, steigen also weniger hoch als die Gramnegativen. Die Adsorption scheint eine mechanische, nicht eine elektrochemische zu sein. Sie geht sehr rasch vor sich, so daß der Endzustand schon nach 5 Min. ein definitiver ist. Die Steigzeit ist demnach von untergeordneter Bedeutung, wichtig dagegen ist die Eintauchzeit für das Versuchsergebnis. Die Steighöhe ist um so konstanter, je enger der betreffende Bakterienstamm in seinem morphologischen u. biologischen Verhalten umgrenzt ist. Je größer die Variationsbreite, desto größer auch die Differenz im Steigverhalten. Die verschiedenen Filtrierpapiere verhalten sich nur



graduell verschieden. Ein prinzipieller Unterschied besteht nicht. (Arch. f. Hyg. 89. 71—100. Greifswald, Hygiene-Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**B. Klinger**, *Über die Ursache des verschiedenen Steigvermögens der Bakterien im Filtrierpapier*. Das von FRIEDBERGER beobachtete verschiedene große Steigvermögen der Bakterien hat seine Ursache nicht in der verschiedenen elektrischen Ladung, Permeabilität usw., sondern beruht auf der verschiedenen Benetzbarkeit der Oberfläche. Die Bakterien steigen in dem Filtrierpapierstreifen um so höher, je besser ihre Oberfläche mit wasserl. Stoffen versehen und dadurch dem W. eingegliedert ist. (Münch. med. Wchschr. 67. 74. 16/1. Zürich.) BORINSKI.

**Georg Dichtl**, *Über die Bestimmung der Keimzahl in Bakterienreinkulturen*. Das angegebene Verf. beruht auf dem Prinzip der TROMMSDORFF'schen Leukocytenbest. in der Milch. Vf. versucht, aus der Menge des Zentrifugats auf die Keimzahl einer Bakterienaufschwemmung zu schließen. Die Verss. erstreckten sich auf *Mikrococcus pyogenes* und *Bacterium typhi murium*. Die Herst. der Bakterien-suspensionen erfolgte so, daß die auf Agarplatten gewachsenen Vegetationsmassen mittels physiologischer Kochsalzlg. unter Zuhilfenahme eines sterilen Glasspatels sorgfältig aufgeschwemmt wurden; die Aufschwemmungen wurden, um etwaige Bakterienklümpchen zurückzubalten, durch sterile Watte filtriert. Die Aufschwemmungen waren dicht. Von einer Aufschwemmung wurden einerseits 0,01 cem im TROMMSDORFF- oder ROSENTHAL'schen Röhrchen zentrifugiert andererseits 0,1 cem unter entsprechender Verdünnung zu Agarzählplatten verarbeitet. Der Wassergehalt des Agarnährbodens besaß keinen nachweisbaren Einfluß auf die Zahl der lebenden Keime im Sedimentvolumen. Dagegen war die Dauer der Bebrütung der Versuchsbakterien und die Temp. der Bebrütung von wesentlichem Einfluß. In sehr jungen Kulturen ist die Zahl der „lebenden Individuen“ in der Volumeinheit Zentrifugat geringer als in älteren Kulturen; namentlich bei *Staphylokokken* ist der Unterschied beträchtlich. Mit zunehmendem Alter der Kultur wird die Zahl der „lebenden Individuen“ in der Volumeinheit Zentrifugat größer, bis ein Maximum erreicht ist. Von diesem Maximum ab sinkt die Zahl der „lebenden Individuen“ in der Volumeinheit Zentrifugat mit der weiteren Dauer der Bebrütung. Die Temp., bei der die Keime gezüchtet wurden, hat folgenden Einfluß: Werden die Bakterien bei 37° gezüchtet, so wird die Maximalzahl der lebenden Individuen in der Volumeinheit Sediment sehr bald erreicht; sie ist im Verhältnis niedrig und hält sich nur kurze Zeit konstant, um dann rasch zu sinken. Erfolgt die Züchtung bei 22°, so wird die Maximalzahl der lebenden Individuen in der Volumeinheit Sediment später erreicht; sie ist, im Vergleich zu den bei 37° gezüchteten Kulturen, nicht unwesentlich höher und bleibt relativ lange auf ihrer Höhe, ehe sie abfällt. Die Versuchsergebnisse werden in Tabellen mitgeteilt. Vf. glaubt, das Sedimentierungsverf. zur Best. der Keimzahl von Bakterienreinkulturen empfehlen zu können. (Arch. f. Hyg. 89. 47—62. [31/8. 1919] München, Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Heinrich Zikes**, *Neue Methoden der Zählung von Mikroorganismen, um verschiedene Arten in etwa gleicher Zellenzahl zur Aussaat zu bringen*. Nach Beschreibung und Kritik der Verff. von KOCH, STRASSBURGER, A. KLEIN, WINTERBERG, J. AMANN berichtet Vf. über seine neue Methode, die ausgeht von Suspensionen der Mikroorganismen in verd. Tusche, die in Form von Tuschpunkten wie bei der BURR'schen Einzellenkultur auf Gelatine aufgetragen wurden. Gleich große Tuschpunkte und die in ihnen suspendierten Organismen geben das Vergleichsmaterial. Von den zu prüfenden Organismenarten, deren Konkurrenzkampf studiert werden soll, werden Suspensionen in mit dest. W. 1 : 9 verd. Tusche angelegt, die derart beschaffen sind, daß in Tuschpunkten gleicher Größe durchschnittlich bis etwa 15 Keime zu liegen kommen. Man trägt 2 Reihen solcher Tuschpunkte auf Gelatine auf, mit welcher die Mitte eines Deckglases überzogen



wurde. Die eine Reihe ist der Suspension des einen Organismus, die zweite der des anderen entnommen. Man bestimmt den Durchschnittsgehalt der einen Reihe von Organismen, dann den der anderen. Die genaue Ausführung der Methode muß im Original nachgelesen werden. Wie Vf. bemerkt, werden nach seiner Methode auch dekadente, nicht mehr wachstumsfähige Zellen mitgezählt. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 47. 329—32. 20/12. 1919. Wien. Gärungsphysiol. Lab. d. Versuchsstat. f. Brauerei.)

RAMMSTEDT.

**Leopold Becker**, *Vergleichende Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Anaerobensporen gegen Siedehitze im Hirnbreiröhrchen*. Vf. teilt das Ergebnis von Unterss. mittels eines genau beschriebenen Verf. an Reinkulturen zahlreicher genau bestimmter Stämme von 11 Anacrogenarten mit. Es geht daraus hervor, daß die einzelnen Arten sehr deutliche Unterschiede der Hitzebeständigkeit aufweisen, die teilweise zur Differenzierung benutzt werden können. Bei einigen Arten ist die Rk. des Nährbodens von erheblichem Einfluß auf die Hitzebeständigkeit. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. 84. 71—80. 10/1. Altona, Bakteriolog. Unters.-Amt der Stadt.)

SPIEGEL.

**A. Rouquier und Raoul Tricoire**, *Wirkung des Äthers auf gewisse für den Menschen pathogene und nichtpathogene Mikroorganismen*. Von 48 Stdn. alten Agarkulturen der zu untersuchenden Bakterien wurde eine Aufschwemmung in physiologischer NaCl-Lsg. bereitet, diese Emulsion mit  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens Ä. versetzt und mit Wachs verschlossen. Von Zeit zu Zeit wurde lebhaft geschüttelt und zuerst alle 5 Min., dann halbstündlich, zuletzt stündlich aus der Emulsion in Bouillon und Agar abgeimpft. — In weniger als 1 Stde. wurden getötet *B. pyocyaneus*, *Proteus X<sub>10</sub>*, *Prodigiosus*, *Shiga*, *Flexner*, *Meningococcus B.* — Innerhalb 1 bis 24 Stdn. wurden getötet *Diphtherie*, *Faecalis alcaligenes*, *Pneumobacillen*, *Strong*, *His.* — Mehrere Tage sind erforderlich zur Abtötung von *Coli*, *Enterococcus*, *Streptococcus* und *Staphylococcus aureus*. Schließlich sind einige sporenbildende Anaerobier und Pneumokokken noch nach 8—10 Tagen nicht abgetötet. (C. r. soc. de biologie 82. 1160—62. 15/11. 1919.)\*

ABON.

**P. Lindner**, *Die wahrscheinliche Ursache der Unstimmigkeiten in den Ergebnissen bei Assimilationsversuchen mit verschiedenen Hefen und mit verschiedenen Zuckern*. Vf. bespricht die Versuchsanstellung von KLUYVER (vgl. A. J. KLUYVER Biochemische Suikerbepalingen. Leiden 1914; C. 1915. I. 284), von KLÖCKER und von LINDNER u. SAITO u. kommt zu dem Resultat, daß die Unstimmigkeiten nicht an minimalen Verunreinigungen der Lsgg., auch nicht in zu geringer Aussaat, sondern in der zu verschiedenen Zeiten verschiedenen Sättigung der Lsgg. mit Sauerstoff und der dadurch bedingten, das Wachstum aufhebenden oder erheblich zurückdämmenden Verfettung der Zellen liegt. Vf. verweist auf die entsprechenden Verhältnisse der „Biosfrage“ (vgl. Wehschr. f. Brauerei 35. 320; C. 1919. I. 238). Dasselbe Moment spielt vielleicht auch eine Rolle bei der Kleingärmethode. (Wehschr. f. Brauerei 37. 19—21. 17/1.)

RAMMSTEDT.

**R. Otto und P. Papamarku**, *Weitere Beiträge zur experimentellen Fleckfieberinfektion des Meerschweinchens*. (Vgl. OTTO und DIETRICH, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt. 82. 383; C. 1919. I. 557.) In weiteren Verss., bei denen an Stelle der früher benutzten Übertragung durch Blut solche durch Gehirnemulsion, wie von anderen Seiten empfohlen, mit Vorteil benutzt wurde, konnten die früheren Ergebnisse bestätigt werden, nach denen eine Empfänglichkeit des Meerschweinchens für Fleckfiebervirus besteht. Auf intraperitonealem Wege mit dem infektiösen Gehirnbrei von Meerschweinchen geimpft, erkrankten von 95 Tieren nur 2 nicht; auch subcutane Infektion wirkte sicher. Der Harn kranker Tiere wirkte nicht. Bei fast allen Tieren, die auf die erste Infektion mit Fieber geantwortet hatten,



trat deutliche Immunität gegen weitere Infektion ein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., I. Abt., 84. 12—19. 10/1. Inst. „ROBERT KOCH“, Serolog. Abt.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

**O. G. Santesson**, *Über die Einwirkung von Giften auf einen enzymatischen Prozeß. V. Mitteilung. Alkaloide, Coffein.* (III. Mitteilung, Skand. Arch. f. Physiol. 33. 97—152; C. 1915. II. 751.) In Fortsetzung früherer Unterss. wurde die Beeinflussung des  $H_2O_2$  zersetzenden Vermögens der Katalase von Frostmuskeln durch folgende Stoffe studiert: Pyridin, Chinolinbase, Chininbase, Chininum hydrochloricum und hydrobromicum, Veratrina (schwedische Pharmakopöe) Veratrinum hydrochlor. MERCK, Coffein, Nicotinbase, Nicotinum hydrochloricum, Veratrinbase, Coniin (Base und Chlorhydrat), Morphin (Base und Chlorhydrat), Dionin, Diacetylmorphin (Base und Chlorhydrat), Cocain (Base und Chlorhydrat), Atropin (Base und Sulfat), Strychnin, sowie Aconitin (Base und salzsaures Salz). Die meisten freien Alkaloide fördern schon in recht schwachen Konz. die Katalase ziemlich stark, auch das Pyridin, nur Chinolin, Coniin und Coffein sind kaum oder gar nicht wirksam. Die Alkaloidsalze wirken dagegen meistens hemmend, nur beim salzsauren Nicotin, Äthylmorphin (Dionin) und Atropinsulfat ist eine Katalaseförderung angedeutet. (Skand. Arch. f. Physiol. 39. 132—66. 8/8. [24/1.] 1919.) ARON.

**M. Hindhede**, *Fettminimum.* Zwei junge kräftige Leute (Studenten) lebten 16 Monate in voller Kraft und Wohlfinden ohne Einbuße an Körpergewicht bei einer Kost, bestehend aus Brot, Kartoffeln, Kohl, Rhabarber und Äpfeln ohne irgendwelchen Zuschuß von Fettstoffen. Die Kost enthielt im Durchschnitt 67,0, bzw. 91,6 g Eiweiß täglich und lieferte 3300, bzw. 4300 Calorien. Von großer Bedeutung ist dabei der Zusatz des Gemüses; denn nach dem Vers. während eines Monats scheint es nicht möglich zu sein, von einer Kost, die aus Gerstenwassergrütze und Zucker besteht, zu existieren; hierbei nahm das Körpergewicht stark ab. Wahrscheinlich enthalten die frischen Gemüse und Früchte „fettlösliche“ Vitamine (A-Stoffe), so daß, so wunderbar es klingt, Gemüse Fett zu ersetzen vermag. Die Erfahrungen anderer Forscher von der Notwendigkeit des Fettes werden abgelehnt, und es wird vom Vf. eine Berechnung aufgestellt, nach der Deutschland auf seinem Boden 200 Millionen Menschen ernähren könnte, wenn die Tierzucht, vor allem die Schweinehaltung, eingeschränkt würde, und das deutsche Volk ähnlich wie das japanische fettarm und fast fleischfrei leben würde. (Skand. Arch. f. Physiol. 39. 78—131. 8/8. 1919. [19/12. 1918.]) ARON.

**L. Michaelis**, *Über die Bedeutung der Magensaftsäure.* Das Pepsin erfordert zur optimalen Entfaltung seiner Wirksamkeit auf alle Fälle eine sehr hohe Acidität (= etwa 2) gleichgültig, ob diese Acidität das Quellungsoptimum des zu verdauenden Eiweißes ist oder nicht. Es ist nur eine Zweckmäßigkeitseinrichtung des Körpers, daß die optimale Acidität für die Pepsinwrkg. mit dem HCl-Quellungsoptimum der gewöhnlichen Nahrungseiweißkörper einigermaßen zusammenfällt, indem hierdurch eine Summierung aller für die Verdauung günstigen Faktoren eintritt. (Dtsch. med. Wehschr. 46. 126—27. 29/1. Berlin.) BORINSKI.

**E. Mühlmann**, *Die Behandlung der Tuberkulose mit Röntgenstrahlen.* Als Grundlage für die Röntgentherapie der Tuberkulose wird die Forderung aufgestellt, daß der Erkrankte möglichst frühzeitig in Röntgenbehandlung kommt, daß sein Leiden keine wesentliche Neigung zur Progredienz zeigt, und daß der Knochenherd möglichst geschlossen ist. Der Tuberkelbacillus selbst ist strahlenunempfindlich. Die Technik der Behandlung wird beschrieben. (Therap. Halbmonatsh. 34. 35—40. 15/1. Stettin, Röntgenabt. am städt. Krankenhaus.) BORINSKI.

**K. Giesemann**, *Therapeutisches aus der täglichen Praxis.* Bei nervösem Erbrechen (z. B. bei Schwangeren) haben sich *Narcotica*, am besten rectal gegeben,



gut bewährt. Besonders empfohlen wird folgende Medikation: Chloralhydrat 1,0; NaBr 2,0; Mucil. Salep 10,0; Aqu. ad 50. Ebenso haben sich Narcotica als ein gutes Mittel gegen Nachtschweiß der Phtisiker gezeigt. Für die Pneumoniebehandlung wird die Kombination *Digitalis-Antipyrin-Salicyl* nach FRANKE empfohlen. Bei der Grippepneumonie ist diese Behandlung unwirksam. Bei Reizzuständen der Prostatiker empfiehlt sich die Darreichung von Antipyrin, kombiniert mit Dionin. Bei unbestimmten lokalisierten Schmerzen hat sich *Perrheumal* bewährt. Es ist eine Salbe, die zu 10% einen aus Salicyl- und Acetylsalicylsäure in Kombination mit dem tertiären Trichlorbutyl-A. hergestellten Ester enthält. (Therap. Halbmonatsh. 34. 46—47. 15/1. Eisenach.) BORINSKI.

**Theophile Kruse, Die Bedeutung der Bromide für rhythmisch kontrahierende Organe. I. Die Einwirkung der Bromide auf das isolierte Säugetierherz.** Während nach bereits früher gemeinsam mit GREENE veröffentlichten Verss. des Vfs. (Journ. Am. Med. Ass. 41. 271) eine RINGERSche Lsg., in der das Chlorid durch Bromid ersetzt ist, zur Aufrechterhaltung des Rhythmus am Froeschherzen mindestens ebenso wirksam ist, wie die gewöhnliche, ist sie am Säugetierherzen nicht gleichwertig. Es zeigt sich hier primär eine Zunahme in der Geschwindigkeit und dem Umfange der Kontraktionen, dann eine Abnahme. Diese, die sich schneller am Umfang als an der Geschwindigkeit geltend macht, wird einer Verengung der Kranzgefäße zugeschrieben, ohne daß die Möglichkeit eines direkten Einflusses von Br ausgeschlossen werden soll. Bei Aufhören der Bromiddurchströmung erfolgt eine plötzliche Depression stärkeren Grades, als wenn die Durchströmung fortgesetzt wird. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 137—47. Oktober [10/7.] 1919. Univ. of Missouri, Dep. of Physiol. and Pharmacol., Lab. of Pharmacol.) SPIEGEL.

**Theophile Kruse, Die Bedeutung der Bromide für rhythmisch kontrahierende Organe. II. Die Einwirkung der Bromide auf den glatten Muskel.** (I. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 137; vorst. Ref.) Bromide wirken auf die glatte Muskulatur des Darms von Katze und Hund wie auch auf manche andere glatte Muskeln anregend, wenig, wenn das Gewebe in normalem und rhythmischem Zustande ist, deutlich bei einem Zustande der Arrhythmie oder teilweiser Ermüdung. Anregende Wrkg. besteht auch gegenüber Skelettmuskeln und gewissen medullären Nervenzentren. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 149—55. Oktober [10/7.] 1919. Univ. of Missouri, Dep. of Physiol. and Pharmacol., Lab. of Pharmacol.) SPIEGEL.

**B. G. Duhamel und R. Thieulin, Lokalisation des elektrischen kolloidalen Goldes in den Organen.** Zwei Kaninchen wurde intravenös kolloidales Gold eingespritzt; in den Organen der nach mehreren Tagen getöteten Tiere wurde das Gold durch die Cyanmethode quantitativ bestimmt. Es fanden sich nach Einspritzung von:

	87 ccm = 0,28 g Au	265 ccm = 0,095 g Au
in der Leber . . . . .	0,0031 g metall. Gold	0,029 g metall. Gold
in den Nieren . . . . .	0,001 „ „ „	0,0065 „ „ „
in der Milz . . . . .	0,0013 „ „ „	0,0028 „ „ „
im Gehirn . . . . .	keine Spuren von Gold	
in der Thymus . . . . .		
im Blut . . . . .		0,0002 „ „ „

(C. r. soc. de biologie 82. 1178—79. 15/11.\* 1919.)

ARON.

**Oskar Loew, Über die Giftwirkung der Pyro- und Metaphosphorsäure.** Es wurde das Verhalten von niederen Wassertieren, sowie von niederen und höheren Pflanzen gegenüber pyro- und metaphosphorsauren Salzen geprüft und mit der Wrkg. von oxalsaurem Kalium und Fluornatrium verglichen. Die Verss. ergaben,



daß die Giftwrkg. von Pyro- und Metaphosphorsäure mit der Giftwrkg. von Oxalsäure übereinstimmt, so daß der Schluß gerechtfertigt ist, daß es sich auch bei der Schädigung durch die Phosphorsäuren um Kalkentziehung aus den Zellen handelt. (Arch. f. Hyg. 89. 130—34. [31/7. 1919].)

BORINSKI.

R. S. Lillie, G. H. A. Clowes und R. Chambers, *Über das Eindringen von Dichloräthylsulfid (Senfgas) in Meeresorganismen und den Mechanismus seiner zerstörenden Wirkung auf das Protoplasma*. Um die Art der Giftwrkg. von Senfgas auf das Protoplasma zu erforschen, wurden in der Entw. befindliche Eier oder Larven von Seesternen und Seeigeln, Larven von Arenicola, Nereis usw., sowie junge und erwachsene Fische (Fundulus) der Einw. von Lsgg. des Gases ausgesetzt, wozu gesättigte Lsgg. in Seewasser und destilliertem W. bei 0° hergestellt wurden. Sehr charakteristisch ist das Bestehen einer Latenzperiode vor dem Auftreten von Wachstumsverzögerung oder Mißbildungen bei verd. Lsgg., Nekrose und Tod bei konzentrierten. Die Wrkg., gemessen durch Veränderungen der Expositionszeit und der Temp., läßt eine Steigerung mit der Erhöhung der Temp. in einer Art, ähnlich der Geschwindigkeitssteigerung bei chemischen Rkk., erkennen. Die Lsgg. verlieren beim Stehen allmählich ihre Giftwrkg., schneller bei hohen als bei niedrigen Temp., wobei für jede Temp. die Kurve der Giftigkeitsabnahme gut mit der monomolekularen Kurve der hydrolytischen Spaltung übereinstimmt, ein Zeichen, daß ungespaltenes Senfgas das toxische Agens ist. *Dioxyäthylsulfid*, eins der hydrolytischen Prodd., ist ungiftig, und die gleichzeitig entstehende Säure erzeugt, wenn sie nicht durch das Puffersystem des Seewassers neutralisiert wird, ein weniger deutliches und auch etwas abweichendes Vergiftungsbild, als unzersetztes Senfgas. Ein Zurückbleiben des Giftigkeitsverlustes hinter der Spaltung, wenn diese eine beträchtliche Zeit vor sich gegangen ist, läßt eine stark selektive Adsorptionsfähigkeit für Senfgas seitens der protoplasmatischen Gebilde vermuten.

Verss., der Wrkg. des Senfgases durch folgende Behandlung mit schwachen Lsgg. von NH<sub>3</sub>, Anilin, Amylalkohol usw. entgegenzuwirken, hatten nur sehr begrenzte Erfolge. — Larven von Arenicola zeigen nach Behandlung mit Konz. von Senfgas, die zur Tötung nicht genügen, eine sehr andauernde negative Phototaxis, wahrscheinlich infolge verzögerter Säurebildung im Organismus; das Gas scheint unter Umständen auf diese Larven anästhesierend zu wirken. Innerhalb des Protoplasmas vergifteter Eier deuten die Ergebnisse intravitaler Färbung auf abnorm schnelle Säurebildung hin.

In das Innere von Eiern mittels Capillarpipette injiziert, wirken frische wss. Lsgg. von Senfgas zunächst nicht anders, als destilliertes W. oder Salzlsg., doch tritt nach einer Latenzzeit, die derjenigen bei äußerlicher Anwendung entspricht, Nekrose und Tod der Zelle ein. Zersetzte Lsgg. wirken bei dieser Art der Anwendung unmittelbar zerstörend, entsprechend Lsgg. von HCl gleicher Stärke, und weit stärker, als Lsgg. der Säure bei äußerlicher Anwendung. Diese und andere Ergebnisse liefern eine starke Stütze für die Ansicht von MARSHALL, LYNCH und SMITH (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 12. 291; C. 1919. III. 29), daß das Senfgas in die Zelle auf Grund seiner Organlöslichkeit eindringt und im Innern Spaltung erleidet, worauf die naszierende HCl zerstörend wirkt. Die längere Latenzzeit kann erklärt werden auf Grund einer großen Löslichkeit des Sulfids in Lipoiden, die den Übergang in die wss. Phase verzögert, oder durch B. protoplasmatischer Molekularaggregate, die weniger schnell der Hydrolyse unterliegen, als das Sulfid selbst in Berührung mit Wasser. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 75—120. Okt. [3/6.] 1919. Woods Hole [Mass.] Marine Biolog. Lab.) SPIEGEL.

Julius Donath, *Bemerkung zum Aufsatz von Herrn Dr. Paul Habetin: „Studien über die Nucleinwirkung“*. Die von HABETIN (vgl. Wien. klin. Wchschr. 32. 1061; C. 1920. I. 136) beobachtete Konstanz der pyrogenen Wrkg. bei Einspritzungen



von Natrium nucleicum verschwindet, wenn man in rascher Folge an demselben Individuum eine Reihe von Injektionen macht. Infolge der großen Anpassungsfähigkeit des Organismus an das Nuclein ist es notwendig, die Menge desselben in Stufen von 0,5 bis auf 5,0 g zu steigern, um die gleichen Wrkgg. zu erzielen. (Wien, klin. Wchschr. 32. 1254. 25/12. 1919.)

BORINSKI.

**P. G. Unna**, *Pepsin zur äußerlichen Behandlung von epidermalen, cutanen und subcutanen Krankheitsprozessen*. Beschreibung einer Methode, welche gestattet, Medikamente auf osmotischem Wege in die Haut und in das Gewebe einzuführen. Das Verf. gründet sich auf die Beobachtung, daß die Hornschicht von einem Pepsin-HCl-Gemisch partiell verdaut wird. Es wurde beobachtet, daß jede Hornzelle aus drei durchaus verschieden ll. Eiweißen besteht. Nur die äußere Hülle der Hornzelle, die Vf. Keratin A nennt, ist in dem Pepsin + HCl-Gemisch ganz unverdaulich. Der Inhalt besteht aus Keratin B, der schwer, und einem großen Rest von Horalbumosen, der sehr leicht verdaulich ist. Bei der Einw. des Verdauungsgemisches auf die gesunde Haut wird zunächst ein kleiner, dann ein immer größerer Teil jeder Hornzelle hohl, und gleichzeitig erfolgt durch die Hornschicht eine Osmose, die immer stärker wird, je länger die Einw. dauert, und je hohler die Hornzellen werden. Als Verdauungs-Fl. verwendet Vf. folgende Mischung: Pepsin 2,0; HCl 1,0; Ac. carbol. 1,0; Aqu. dest. ad 200. Die Verdauungsmethode hat sich bei Narben, Narbenkeloiden, bei der Initialsklerose, beim harten Schanker, Spontankeloiden, Fibromen der Haut und selbst bei Elephantiasis scroti et cruris als einfache Einpackung in einen Pepsin-HCl-Dunstverband bewährt. Eine zweite Indikation liefern alle pathologischen Anhäufungen von lymphoidem Gewebe und Granulationsgewebe im allgemeinen. Besonders geeignet für die Behandlung sind Geschwüre und Fisteln. Auch zur Reinigung zerfallener Sarkome und Carcinome kann man den Verdauungsverband mit Nutzen herbeiziehen; er reinigt nicht bloß, sondern desodoriert auch. Bei Hyperkeratosen und Keratomen dient die Methode als Ersatz für Salicylsäure usw. Ein Hauptanwendungsgebiet des Verf. ist der Transport von Medikamenten durch die porös gewordene Hornschicht, insbesondere solcher Medikamente, welche ohne die Hilfe des Pepsins die Hornschicht gar nicht durchdringen können, wie z. B. das Suprarenin, die Morphin- und Cocainsalze, die Arsensäure. (Berl. klin. Wchschr. 57. 77—79. 26/1.)

BORINSKI.

**W. Kausch**, *Über den Chloräthylrausch und über Narkose*. Bericht über günstige Erfahrungen mit Chloräthyl als Narkosemittel. Die von anderer Seite mitgeteilten Nachteile, z. B. widerlicher Geruch, kann Vf. aus eigener Erfahrung nicht bestätigen. (Münch. med. Wchschr. 67. 14—15. 2/1. Schöneberg, Chirurgische Abt. des Krankenhauses.)

BORINSKI.

**Rosenthal**, *Nebenwirkungen des Nirvanols*. Nach dreimaliger Gabe von 0,5 g Nirvanol an 3 aufeinanderfolgenden Abenden wurde das Auftreten von Fieber und Exanthemb. beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 129—30. 29/1. Darmstadt.)

BORINSKI.

**Torald Sollmann**, *Lokalanästhetica: Füllen sie Eiweißstoffe?* Da diese Frage von gewisser Bedeutung für die Wrkg. ist, insofern als die Fällung zu einer erwünschten adstringierenden oder zu einer unerwünschten Reizwrkg. führen könnte, wurden mit einer Reihe sog. unl. und l. Lokalanästhetica von O. H. Schettler Verss. an 10%ig. Lsg. von feuchtem Eiereiweiß, 1%ig. Lsg. von Trockenserum u. 1%ig. Lsg. von Pepton WITTE vorgenommen. Die Ergebnisse sind die folgenden: 1. Gesättigte Lsgg. „unl.“ Anaesthetica, hergestellt aus 1%ig. Suspensionen von Anästhesin, Cycloform, Orthoform neu und Propaesin, fällen keinen der genannten Eiweißstoffe. — 2. 1%ig. Lsgg. von Alypin, Cocain, Holocain und Procain (als Chlorhydrate) verhalten sich ebenso, eine solche von Apothessin gibt mit Eiereiweiß Nd., mit Serum und Pepton nicht. — 3. 5%ig. Lsgg. von Alypin, Cocain u. Pro-



cain geben keine Fällungen; dagegen gibt Apothesis sowohl Trübung mit Eiereiweiß als auch eine Opalescenz mit Serum, die bei Ansäuern nicht verschwinden. — 4. 5%ig. Lsgg. von Cycloform, Orthoform neu und Propaesin, hergestellt durch Zusatz der eben nötigen Menge HCl, geben bei Mischung mit Eiereiweißlgg. nur einen Nd. des Anaestheticums, der auf Zusatz von mehr HCl verschwindet; eine solche Lsg. von Anästhesin gibt mit Serum (nicht aber mit Eiereiweiß oder Pepton) eine Trübung, die durch HCl nicht verschwindet. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 135—36. Okt. [30/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., Medical School, Pharmacol. Lab.)

SPIEGEL.

Karl Schindler, *Die Behandlung von Dermatosen mit Quarzlichtbestrahlungen bei gleichzeitiger Einwirkung von 5%igem Arg. nitr.-Spiritus (70%)*. Vf. hat bei Ekzemen, Lichen chron. Vidal, Trichophytien, kokkogene Sykosen, Furunkel durch Bestrahlung mit künstlicher Höhensonne dieselbe Wrkg. erzielt, wie durch Röntgenbestrahlung. Die mangelnde Tiefenwrkg. wurde dadurch verstärkt, daß kurz vor dem Aufdecken der Höhensonne und noch zu Beginn der Bestrahlung bei offenem Licht das zu bestrahlende Feld mit 5%ig. Argent. nitr.-Spiritus (70%) bepinselt wurde. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 127—28. 29/1. Hanau a. M.)

BORINSKI.

Erich Leschke, *Die Chemotherapie septischer Erkrankungen mit Silberfarbstoffverbindungen*. Vf. berichtete über Verss. mit einer Silberverb. des Trypaflavins dem „Argoflavin“. Dieses hat sich bei der Behandlung septischer Erkrankungen als besonders wirksam erwiesen. (Berl. klin. Wchschr. 57. 79—81. 26/1. Berlin, II. medizinische Klinik der Charité.)

BORINSKI.

Erich Neusser, *Über Behandlung von Staphylokokkenerkrankungen mit übermangansaurem Kalium*. Bei Behandlung von Pyodermien, Unterschenkelekzemen und Follikulitiden hat sich  $\text{KMnO}_4$  in konz., möglichst w. Lsgg. gut bewährt. (Münch. med. Wchschr. 67. 17. 2/1. Emmersdorf a. D.)

BORINSKI.

Fr. Kaiser, *Die Anwendung von Tebelon bei mycotischen Entzündungen und Eiterungen*. Vf. hat die Wirksamkeit des Tebelons bei Staphylokokken-Streptokokkeninfektionen erprobt. Es ergab sich, daß es bei schweren Infektionen (Sehenscheidenentzündungen, Panaritium ossale, Osteomyelitis, Sepsis) völlig wirkungslos ist. Bei Abszessen, infizierten Wunden, Thrombophlebitis, Carbunkeln, Gesichtsfurunkel blieb der Erfolg sehr zweifelhaft. Dagegen bewährte sich das Mittel bei Fällen von Lymphangitis und Lymphadenitis, bei allgemeiner Furunkulose und Schweißdrüsenentzündungen. (Münch. med. Wchschr. 67. 72—73. 16/1. Halle, Chirurgische Univ.-Klinik.)

BORINSKI.

P. J. Hanzlik und C. M. Weidenthal, *Die Wirksamkeit thromboplastischer Mittel auf die Gerinnung von Plasma und Blut im Glase und ihre Beständigkeit*. (Vgl. HANZLIK, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 12. 71. 119; C. 1919. III. 27.) Thromboplastische Mittel vom Typus des Kephalins und Thromboplastins beschleunigen in vitro ziemlich ausgesprochen die Gerinnung von Blut und Oxalatplasma, während Coagulen, hämostatisches Serum u. Coagulose so gut wie unwirksam sind. In der Wrkg. auf Peptonplasma ordnen sich die genannten Mittel absteigend in der Reihe Thromboplastine, Kephalin, Coagulen und hämostatisches Serum, in der Wrkg. auf die Plasma- und Blutgerinnung bei frischen Präparaten in der Reihe Thromboplastin (SQIBB), Thromboplastin (ARMOUR), Kephaline (sowohl frische als einige ältere Präparate von ARMOUR usw.), Coagulen (CIBA), Coagulose und hämostatisches Serum (PARKE DAVIS and Company) und n. Salzlsg. Sowohl die Kephaline als die Thromboplastine verlieren ihre thromboplastische Wirksamkeit bei längerer Aufbewahrung, jene zeigen dabei größere Verschiedenheiten. Für Kephalin liegt die günstigste Konz. für die Beschleunigung der Gerinnung zwischen ca. 0,06—1%, beiderseits dieser Grenzen wird die Gerinnung verzögert. Die Wirksamkeit der Thromboplastine ist dagegen der Konz. direkt proportional. (Journ.



Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 157—88. Okt. [24/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

P. J. Hanzlik und C. M. Weidenthal, *Die hämostatischen Eigenschaften der thromboplastischen Mittel unter verschiedenen Bedingungen*. Die Ergebnisse der Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. An oberflächlichen Blutungen aus dem Fußpolster des Hundes geprüft, stimmen die hämostatischen Wrkgg. der thromboplastischen Mittel in gewissem Grade mit ihrer Fähigkeit überein, die Gerinnung von Blut und Plasma zu beschleunigen (vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 157; vorst. Ref.). — 2. Bei Anwendung der Mittel auf Blutungen durchschnittlicher Schenkelarterien ergaben sich untereinander und im Vergleich mit unbehandelten Gefäßen äußerst wechselnde Resultate, nach denen dieses Prüfungsverfahren als unzuverlässig und unbefriedigend erscheint. Wenn irgendetwas aus diesen Verss. gefolgert werden kann, so sprechen sie für die Wertlosigkeit des *Kephalins*, des *Coagulens*, des *hämostatischen Serums* und wahrscheinlich auch der *Thromboplastine* unter solchen Bedingungen. — 3. Die Anwendung der thromboplastischen Mittel auf Knochen- und Leberwunden eines Hundes gab ähnlich unbefriedigende Resultate. — 4. Der Blutausfluß aus Arterien in Zwischenräumen verkürzt an sich deutlich und prompt die Gerinnungszeit des Blutes, so daß man zu sicheren Schlüssen über die thromboplastische Wirksamkeit der benutzten Mittel nicht kommen kann. — 5. Daher kann nicht unbedingt als Wrkg. des Mittels angesprochen werden, daß bei einem Kranken mit Hämophilie eine bestehende Darmblutung nach innerlicher Darreichung von 4 g Kephalin zum Stehen kam und am Blute des Ohres sich Verkürzung der Gerinnungs- und Blutungszeit zeigte. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 189—210. Oktober [24/7.] 1919. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Pharmacol. Lab.) SPIEGEL.

Holzmann, *Über Wirkung und Anwendung von „Cesol“ und „Neu-Cesol“*. Cesol (Herst. E. MERCK) stellt einen Ersatz für Arecolin dar. Da es bei der subcutanen Anwendung eine sofort auftretende und mehrere Tage bestehende schmerzhafte Schwellung des Unterhautbindegewebes an der Injektionsstelle verursacht, so hat die genannte Firma ein chemisch ähnlich zusammengesetztes Präparat hergestellt, das sie unter dem Namen Neu-Cesol in den Handel bringen will. Die Lsgg. sind klar. Während die Cesollsg. eine gelblich schimmernde Farbe hat, ist Neu-Cesol in Lsg. gelbbraun. Nach den Angaben der Herstellerin ist Cesol das *Chlormethylat des Nicotinsäuremethylesters*. Das Cesol ist ein krystallinischer Körper, in W. sl. und aus der Luft außerordentlich leicht W. anziehend. Vf. berichtet über Verss. mit den beiden Präparaten und faßt sein Urteil dahin zusammen, daß sie zwar ebensowenig, wie andere subcutan angewendeten Mittel bei der Verstopfung der Pferde andere Arzneimittel und Hilfen in jedem Falle entbehrlich machen, doch wegen ihrer genügend großen Wrkg. auf Darm und Drüsen und ihrer geringen Giftigkeit Beachtung verdienen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 28. 39—40. 24/1.) BORINSKI.

Wilhelm Mayer, *Kritisches zur Salvarsanprophylaxe der Metalues*. Bericht über zwei Fälle von Syphilis, deren Infektion ca. 10 Jahre zurückliegt. Trotzdem die Fälle nach der Infektion intensiv mit Salvarsan-Hg behandelt worden waren, und der Liquor frei befunden wurde, erkrankten beide Fälle nach 10 Jahren an einer leichten Tabes. Ein dritter Fall verlief ähnlich. (Münch. med. Wchschr. 67. 71. 16/1. München.) BORINSKI.

F. Hahn, *Silbersalvarsan in der Syphilistherapie*. Bericht über Erfahrungen mit Silbersalvarsan an 3000 Patienten. Die Ergebnisse waren stets gute. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 92—93. 22/1. Bremen. Hautklinik der städt. Krankenanstalt.) BORINSKI.

Wolfgang Weichardt, *Über unspezifische Leistungssteigerung (Protoplasma-*



*aktivierung*). Es wurde untersucht, ob einige Präparate, deren Wrkg. auf Protosplasmaaktivierung beruht, unter der Praxis möglichst angenäherten Bedingungen bei dem für Überempfindlichkeitsverss. besonders geeigneten Meerschweinchen keine Anaphylaxie hervorbringen. Geprüft wurde Milch, Aolan, Ophthalmosan und Milch-casein. Es zeigte sich, daß die fabrikmäßig hergestellten Präparate im Gegensatz zur Milch keinen anaphylaktischen Anfall erzeugten. Sie sind durch den Behandlungsprozeß, vor allem durch weitgehende Sterilisierungsmaßnahmen offenbar nach dieser Richtung in günstigem Sinne verändert worden. (Münch. med. Wchschr. 67. 91—93. 23/1. Erlangen.)

BOBINSKI.

**K. Weigert**, *Zur Furunkelbehandlung, insbesondere das Auflösen der Haare zur Rezidivverhütung*. Vf. beschreibt eine von HAEGLER angewendete Behandlungsweise der Furunkulose, deren Erfolg im wesentlichen auf der möglichst reizlosen Enthaarung der Furunkelumgebung beruht. Als *Enthaarungsmittel* empfiehlt Vf. eine Mischung von Bariumsulfid 50,0; Amylum 25,0; Zinc. oxyd. 25,0. Es wird unmittelbar vor dem Gebrauch mit ein wenig, am besten w. W. zu einem Brei angerührt, den man mit einem Spatel auf die Haut bringt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 128—29. 29/1. Sonthofen im Allgäu.)

BOBINSKI.

**Adolf Calmann**, *Ausgedehnte Gewebnekrose nach Amnesin*. Beschreibung eines Falles, in dem nach Injektion von Amnesin eine starke Gewebsschädigung auftrat. Vf. führt diese auf die Chininkomponente des Amnesins zurück. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 129. 29/1. Hamburg.)

BORINSKI.

**Henry G. Barbour**, *Heilmittel nach Gasvergiftung durch Chlor*. III. *Mitteilungen über die Behandlung gasvergifteter Hunde mit Calcium, mit Chinin und mit Atropin*. (II. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 61; C. 1920. I. 22.) Die Ergebnisse der mit den genannten Substanzen bei subcutaner Anwendung angestellten Verss. versprechen keinen Erfolg derartiger Behandlung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 131—33. Oktober [22/7.] 1919. New Haven [Conn.], YALE Univ. Medical Div., Chemical Warfare Service, Pharmacol. Section.)

SPIEGEL.

**Lotte Wolpe**, *Zwei Fälle von Nitrobenzolvergiftung durch Kopfläusemittel*. Im Anschluß an die Mitteilungen von BOHLAND (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 45. 1388; C. 1920. I. 138) wird über zwei weitere Vergiftungsfälle berichtet, die durch die Anwendung von nitrobenzolhaltigem Läusemittel verursacht wurden. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 100. 22/1. Berlin. Innere Abtl. des Krankenhauses der Jüdischen Gemeinde.)

BOBINSKI.

**A.-Ch. Hollande**, *Wirkung des Giftes der Raubhautflügler*. Raupen, die durch das Gift von Eumenes pomiformis gelähmt waren, waren nicht tot, sondern nur in einem Zustande des Lebensstillstandes, vergleichbar dem Winterschlaf. (C. r. soc. de biologie 83. 9—11. 10/1.\*)

SPIEGEL.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**W. E. Burge**, *Die Wirkung von pyretischen und antipyretischen Substanzen auf die Katalasebildung*. Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin, Adrenalin, Koffein und Natriumchlorid regen die Verdauungsdrüsen, besonders die Leber, zu gesteigerter Ausscheidung von Katalase an, wodurch sich die Steigerung der Oxydationsvorgänge und demgemäß auch das Fieber, soweit dabei die gesteigerte Wärmeerzeugung in Betracht kommt, nach Darreichung dieser Substanzen erklären läßt. Chlf. vermindert die Katalase teils durch Herabsetzung ihrer Ausscheidung aus der Leber, teils auch durch direkte Zerstörung, *A.* hauptsächlich durch diese. *Acetanilid*, *Chinin* und *Phenacetin* bewirken eine geringe Verminderung der Ausscheidung. Kann man somit die Erniedrigung der Körpertemp. durch Chlf. u. *A.*, soweit die Wärmeerzeugung in Betracht kommt, durch die Abnahme der Katalase als des hauptsächlichsten Trägers der Oxydation im Organismus erklären, so kann die



Temperaturerniedrigung durch die drei letztgenannten Mittel nicht auf Verminderung der Oxydation bezogen werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 121—30. Oktober. [22/7.] 1919. Univ. of Illinois, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

**E. Gley und Alf. Quinquand**, *Die Adrenalin-ausscheidung der Nebenniere ist nicht notwendig zur Aufrechterhaltung des arteriellen Blutdruckes*. Verss. bei Hunden und Kaninchen zeigen, daß nach Exstirpation einer Nebenniere die Kompression oder Unterbindung der ausführenden Vene der anderen Nebenniere keine Senkung des arteriellen Blutdruckes hervorruft. (C. r. soc. de biologie 82. 1175 bis 1178. 15/11.\* 1919.) ARON.

**H. Quincke**, *Zur Behandlung der Addison'schen Krankheit*. Bei zwei durch Nahrungs- und Wohnungselend heruntergekommenen Leuten, die das Bild der ADDISON'schen Krankheit zeigten, wurde durch Pflege und durch längeren Gebrauch von Nebennierensubstanz allgemeine Besserung und Beseitigung der Haut- und Schleimbhautpigmentierung erreicht. Es dürfte keine schwere anatomische, sondern nur eine Funktionsstörung der Nebenniere vorgelegen haben. Eine solche ist auch bei anderen mit ADDISON-ähnlicher Pigmentierung einhergehenden Krankheitszuständen zu vermuten. Die Wrkg. wird vielleicht vermittelt durch endogen erzeugte Toxine, welche die Nebenniere schädigen. Auch bei der Hautpigmentierung nach Läusen mag ein Toxin mitwirken. (Therap. Halbmonatsh. 34. 42—46. 15/1. Frankfurt a. M.) BOBINSKI.

**L. R. Müller**, *Über den Durst und über die Durstempfindung*. Ähnlich wie das Bedürfnis zur Entleerung der Exkrete mit dem Stuhl und mit dem Harn, so wird auch das Bedürfnis nach Aufnahme von fester und fl. Kost über Kontraktionen der glatten Muskulatur zum Bewußtsein gebracht. Zeigen die Leerkontraktionen des Magens den Hunger nach festeren Nahrungsstoffen an, so wird die Durstempfindung durch Spannungszustände der tiefen Schlundkopf- und der Schlundröhrenmuskulatur verursacht. Diese Kontraktionen werden vom Zwischenhirn aus durch Vermittlung des vegetativen Nervensystems (Vagus und Sympathikus) ausgelöst. Als Durstreize für das Zwischenhirn kommt weniger die Verminderung des Wassergehaltes des Blutes als eine Vermehrung der kristalloiden Stoffe im Blutsrum und damit eine Erhöhung des osmotischen Druckes in Betracht. Bei stärkeren Durstzuständen kommt es neben den örtlichen Empfindungen in der Schlundröhre auch noch zu Störungen des Allgemeinbefindens und der Stimmung, die wahrscheinlich auf die Wasserverarmung der Körpergewebe und des Gehirns zurückzuführen sind. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 113—16. 29/1. Würzburg, Medizinische Universitäts-Poliklinik.) BOBINSKI.

**Biscons und Rouzaud**, *Harnstoffgehalt des Blutes bei normalen Personen in den verschiedenen Tageszeiten*. Während morgens im nüchternen Zustande  $0,35—0,36\%$  mit Schwankungen von  $0,31—0,40$  gefunden wurden, fanden sich nachmittags nach dem für alle gleichmäßigen Essen  $0,46\%$  mit Schwankungen von  $0,42—0,53$ . Für vergleichende Unterss. empfiehlt sich die Probenahme zur ersten Zeit. (C. r. soc. de biologie 83. 6—7. 10/1.\*) SPIEGEL.

**J. Commandon**, „Taktismen“, *hervorgerufen von Stärke auf Leukocyten*. *Umfüllung der Kohle (kinematographische Aufnahme)*. Durch kinematographische Aufnahmen wurde verfolgt, wie sich Leukocyten gegenüber leblosen Körpern, Stärke u. Kohlenpartikeln verhalten, welche in einen Blutstropfen gebracht werden. Die Leukocyten wandern geradlinig auf die Stärkekörner zu, dringen durch deren Spalten ein und zerteilen die Stärkekörner. Die kleineren Teile werden alsbald von den Leukocyten eingeschlossen, die größeren von mehreren Leukocyten umgeben. Nach einiger Zeit entfernen sich die Leukocyten mit den Stärkekörnern. Auf Kohlepartikel wandern die Leukocyten nicht zu, diese üben also keine Chemotaxis aus. Wenn Leukocyten auf ihrem Wege Kohleteilchen treffen, so schließen



sie kleinere ein, buchten sich bei größeren ein. — Vf. nehmen an, daß die Stärke Antikörper erzeugt, von ihnen „*Tropine*“ genannt, welche den Tropismus und die Chemotaxis der Leukocyten hervorruft. Die Kohle produziert nur sehr wenig „*Tropine*“. — Vf. unterscheiden drei Zeiten bei den geschilderten Vorgängen: 1. „*Taktismus*“ (Wanderung), 2. Berührung und Einschließung, 3. Verdauung. Bei Kohle fehlt 1. (C. r. soc. de biologie 82. 1171—75. 15/11.\* 1919.) ARON.

Ina Synwoldt, *Zur Eosinophilie bei Muskelrheumatismus*. Eine Nachprüfung und Bestätigung der Angaben von BITTOFF. (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 45. 354; C. 1919. I. 974.) (Münch. med. Wchschr. 67. 98—99. 23/1. Rostock, Med. Univ.-Poliklinik.) BORINSKI.

M. Eisler, *Über den Einfluß von Präcipitin auf Toxin-Antitoxinverbindungen*. Verss. mit den Toxinen und Antitoxinen von *Tetanus*, *Diphtherie*, *Vibrio Kadikjö* zeigten, daß Präcipitin auch noch in neutralen Gemischen von Toxin und Antitoxin auf dieses wirkt. Das mit schwacher Acidität zu seinem Antitoxin ausgestattete Tetanustoxin wird nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Bindung durch Einw. des Präcipitins noch zum Teil freigemacht, aber nicht mehr nach mehreren Stdn., wenn die Verb. mit dem Antitoxin schon „verfestigt“ ist. Für Diphtherie- und Kadikjötoxin ist ein so fester Bindungsgrad bereits nach  $\frac{1}{3}$  Stde. eingetreten; doch beeinträchtigt auch hier noch das Präcipitin die Antitoxinfunktion; dies zeigt sich u. a. darin, daß aus dem Präcipitate, das aus neutraler Diphtherietoxin-Antitoxinmischung entstanden ist, durch Säure Gift abgespalten wird, während Säure für sich ein solches Gemisch nicht zu trennen vermag. — Fällung mit Ammoniumsulfat bei 50% Sättigung vermag aus einem Gemisch von Tetanustoxin und -antitoxin mit auch nur  $\frac{1}{2}$ -stdg. Bindungszeit kein Toxin freizumachen. Behandlung des Tetanustoxins mit Formaldehyd vermag den Antikörperverlust durch Präcipitin nicht zu verhindern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 46—60. 10/1. Wien, Staatl. serotherap. Inst.) Sr.

O. Loewy, *Beiträge zur Toxinentgiftung*. Das Toxin des *El Tor-Vibrio* verliert seine Wrkg. durch Einw. von Pepsin, Trypsin und Ptyalin, Kohle, Kaolin, Bolus alba,  $\text{KMnO}_4$  in Verdünnung 1:5000, ferner durch Leber, Milz, Niere und Gehirn von Meerschweinchen und Kaninchen, auch wenn die Organe vorher gekocht waren. 0,4%ig. Formalin hebt die Wrkg. in 15 Minuten nicht auf. — *Dysenterietoxin* (SHIGA-KRUSE) verliert die Wirksamkeit durch Perhydrol und Dünndarmschleimhaut des Kaninchens, auch wenn diese 15 Minuten auf 60° erhitzt war, bleibt wirksam trotz Einw. von Trypsin, Pepsin, Ptyalin und Papayotin, Formalin (10 Minuten),  $\text{KMnO}_4$  1:1000, Gehirn, Leber, Pankreas, Milz, Niere vom Kaninchen, ferner der Schleimhäute des Wurmfortsatzes, Magens, Dickdarms und derjenigen des Dünndarms nach Kochen. — *Diphtherietoxin* wird unwirksam durch Pepsin, Ptyalin und  $\text{KMnO}_4$ , stark abgeschwächt durch Trypsin, bleibt wirksam bei Einw. von Adrenalin (1:2500), Perhydrol, Formalin, Kohle, Kaolin, Cholesterin, der verschiedenen Organe von Meerschweinchen und Kaninchen. — *Tetanustoxin* wird unwirksam durch Trypsin, Ptyalin und Adrenalin, nicht durch Pepsin und Papayotin. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 61—64. 10/1. Wien, Staatl. serotherap. Inst.) Sr.

D. Eberle, *Zur Behandlung des Tetanus durch kombinierte intrakranielle subdurale und intraspinale Antitoxininjektionen nach Betz und Duhamel*. Bericht über drei Tetanusfälle, die am 5. bis 7. Tag nach Auftreten der ersten Erscheinungen mit intrakraniellen, subduralen und intraspinalen Antitoxininjektionen behandelt wurden. Sie verliefen sämtlich tödlich, ohne daß eine Einwrkg. des Serums auch nur in besserndem Sinne erkennbar war. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 94—96. 2/1. Offenbach a. M., Stadtkrankenhaus.) BORINSKI.