

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 15.  
(Wiss. Teil.)

14. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**M. Polányi**, *Reaktionsisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik*. Es wird die Reaktionsisochore in ihrer integrierten Form ohne besondere Annahmen über den Reaktionsmechanismus aus der Quantenstatistik abgeleitet. Im Anschluß daran wird gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird einerseits durch die Anzahl der Gelegenheiten in der Zeiteinheit, zu denen die Rk. eintreten kann, andererseits durch die Größe der Wahrscheinlichkeit, daß die Rk. bei solcher Gelegenheit tatsächlich eintritt. Im besonderen wird noch gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante einer Rk. vom Typus  $A + B_2 \rightleftharpoons AB + B$  in der endothermen Richtung gleich ist dem Prod. aus Stoßzahl und Gleichgewichtskonstante. In der umgekehrten Richtung ist die Geschwindigkeitskonstante gleich der Stoßzahl. Dieser Satz, der am Beispiele der Bromwasserstoffbildung bestätigt werden konnte, wird aus der Annahme hergeleitet, daß es rein vom Zufall abhängt, ob nach erfolgtem Zusammenstoß der reagierenden Teilchen die Rk. eintritt oder die aneinandergeratenen Teilchen wieder unverändert auseinanderfliegen. Die Bedeutung der Stoßzahl geht auch aus den Unterss. von TRAUTZ und von HERZFELD hervor. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 49–54. 1/2. 1920. [Sept. 1919] Budapest und Karlsruhe.)

J. MEYER.

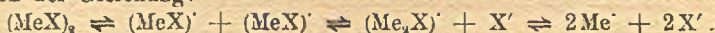
**P. Walden**, *Zur Kenntnis der Polymerie gelöster binärer Salze*. Zur Beantwortung der Frage nach dem Zustande der Salze in fester Form und in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln wurde die Molekulargröße mehrerer organischer Salze in Eisessig nach der Gefrierpunktmethode bestimmt. Es ergab sich, daß die Entpolymerisierung der gelösten binären Salze in schlechten Lösungsmitteln sich nach der Gleichung  $\alpha = \text{konst.} \cdot c^{1/2}$  vollzieht. Der Polymeriegrad  $\alpha$  ist also direkt proportional der linearen Konz. oder der Entfernung der Salzmolekeln in dem gegebenen Lösungsmittel. Die Größe der Konstanten wird durch das Molekulargewicht des gelösten Salzes bedingt, indem annähernd die Gleichung gilt:

$$\alpha = \frac{0,305 \cdot M^{1/2}}{V^{1/2}} = 0,305 \cdot M^{1/2} \cdot c^{1/2}$$
. Die Natur des Lösungsmittels äußert sich

darin, daß der Polymeriegrad  $\alpha$  umgekehrt proportional der DE des Lösungsmittels

ist. Es ist 
$$\alpha = \frac{1,92 \cdot \sqrt{M}}{E \cdot \sqrt{V}} = \frac{1,92}{E} \cdot M^{1/2} \cdot c^{1/2}$$
. Im Hinblick auf diese maß-

gebende Bedeutung der DE. der Lösungsmittel wird die Frage aufgeworfen, ob die Spaltprodd. polymerer Molekeln nicht auch entgegengesetzt elektrisch geladen sind, z. B. nach der Gleichung:



(Ztschr. f. Elektrochem. 26. 60–65. 1/2. 1920. [Okt. 1919.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.)

J. MEYER.

**P. Walden**, *Einfluß der Molekulargröße des Elektrolyten auf die Leitfähigkeit, bzw. Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Beitrag zur Solvation der Ionen in nichtwässrigen Lösungen*. Beträgt die Grenzleitfähigkeit eines Salzes mit dem Molekulargewichte  $M$  in einem nichtwässrigen Lösungsmittel  $\lambda_\infty$ , und ist die Viscosität dieses Mediums gleich  $\eta_\infty$ , so muß  $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$  sein. Es

wird gezeigt, daß diese Beziehung für eine Reihe von binären organischen Salzen, meistens Jodiden, in einer Schar nichtwässeriger Lösungsmittel zutrifft. Werden diese Salze als normal, d. h. als nicht polymerisiert und mit dem Lösungsmittel als nicht assoziiert betrachtet, so kann man aus der gefundenen Gleichung die Ionenhülle, bezw. den Solvationsgrad anderer Salze annähernd ermitteln. Zur Kontrolle dieser Werte kann man die von R. HERZOG (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 1003; C. 1911. I. 110) aus den Grundannahmen EINSTEINS abgeleitete Gleichung:

$\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} \cdot \sqrt{v} = \text{konst.}$  verwenden. Beide Gleichungen ergeben Solvationszahlen für ein gegebenes Ion, die praktisch zusammenfallen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 65—71. 1/2. 1920. [Okt. 1919.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) J. MEYER.

**Robert Ketzor**, *Leitfähigkeit fester Salze und Salzgemische*. Bei Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Pulvern in Pastillenform erwiesen sich Kontakte aus amalgamierten Kupferscheiben als zweckmäßig. Der Grad der Pressung, abhängig von der Art der Presse, hatte beträchtlichen Einfluß. Bei vergleichbarer Pressung betrug die Fehlergrenze  $\pm 12\%$ . Eine Nachprüfung der Verss. von FRITSCH (Ann. der Physik 60. 300; C. 97. 836) führte zu ganz anderen Ergebnissen. Bei der Best. der Leitfähigkeit des reinen *Bleichlorids* zeigte es sich, daß die Vorbehandlung des Salzes vor der Pressung einen starken Einfluß ausübt. Nach Erhitzung auf ungefähr gleiche Temp. während etwa gleicher Zeiten wurde die spezifische Leitfähigkeit auf ungefähr die gleiche Größenordnung erhöht, unabhängig davon, ob die Erhitzung im trocknen oder feuchten Luftstrom, im  $N_2$ -Strom, im Vakuum oder in  $Cl_2$ -Atmosphäre vorgenommen wurde. Eine Erklärung für diesen Effekt konnte nicht gegeben werden. Bei Salzgemischen ( $PbCl_2$  mit  $NaCl$  und  $KCl$ ;  $PbBr_2$  mit  $NaCl$  und  $KBr$ ) trat nach Erhitzung vor der Pressung abermals eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit ein, die noch bedeutender war als die Erhöhung der Leitfähigkeit des reinen Salzes infolge der Erhitzung. Eine Proportionalität zwischen Konz. des Zusatzes und Leitfähigkeitssteigerung ist nicht zu erkennen. Vielleicht bietet der hier gefundene Effekt für manche Salze einen neuen Weg, um sie auf ihre Reinheit zu prüfen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 77 bis 84. 1/2. 1920. [30/10. 1919.] Frankfurt a. M.-Rödelheim.) J. MEYER.

**P. Walden**, *Ist die Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen eines Elektrolyten außerordentlich groß, wenn das Solvens die gleichen Ionen zu bilden vermag?* Nach früheren Beobachtungen schien es eine allgemeine Regel zu sein, daß die Ionen, welche dem Elektrolyten und dem Lösungsmittel gemeinsam sind, besonders große Überführungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten aufweisen. Auf Grund der Beobachtungen an 11 verschiedenen Salzen kommt der Vf. jetzt zu dem entgegengesetzten Schluß. Wenn der Tatsache, daß das Lösungsmittel dieselben Ionen zu bilden vermag wie der gelöste Stoff, überhaupt eine Rolle zukommt, so jedenfalls nur in vereinzelt Fällen. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 72—76. 1/2. 1920. [Okt. 1919.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) J. MEYER.

**E. Warburg**, *Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie*. Für jeden Fall von Photolyse charakteristisch ist die chemische Wrkg., welche von der Einheit absorbierter Strahlungsenergie hervorgebracht wird, und welche, ausgedrückt in Mol pro absorbierte g-cal., als *spezifische photochemische Wrkg.* bezeichnet werden soll. Als photochemisches Grundgesetz wird die erweiterte Quantenhypothese bezeichnet, nach welcher eine Strahlung von der Frequenz  $\nu$  quantenweise von der absorbierenden Molekel aufgenommen wird, d. h. im Betrage  $h \cdot \nu$ . Von jeder absorbierenden Molekel wird gesagt, sie werde photochemisch beansprucht. Aus dem photochemischen Grundgesetz ergibt sich die Zahl der absorbierenden Molekeln als die Zahl der Quanten  $h \cdot \nu$ , welche in der absorbierten Strahlungsenergie von der Frequenz  $\nu$  enthalten sind. Im besonderen ergibt sich die Anzahl  $p$  von

Molen des Photolyten, welche an der Absorption einer Grammcategorie von Strahlung der Frequenz  $\nu$  beteiligt sind, zu  $p = \frac{\lambda}{1,987 \cdot c}$ , wo  $\lambda$  die Wellenlänge der wirkenden Strahlung u.  $c$  die zweite Konstante des Strahlungsgesetzes für schwarze Körper bedeutet. Auf Grund der Analogie zwischen dem photochemischen Grundgesetz u. dem FARADAYSchen Grundgesetz der Elektrolyse wird als Valenzstrahlung die Strahlungsenergie bezeichnet, welche vom Photolyten absorbiert werden muß, um 1 g-Mol desselben photochemisch zu beanspruchen. Die Valenzstrahlung hängt von der Wellenlänge ab und ist gleich  $1/p$ . Indiziertes photochemisches Äquivalent  $p$  ist die Anzahl von Molen, welche bei der Absorption von 1 g-cal. beansprucht werden. Effektives photochemisches Äquivalent ist die Anzahl von Molen, welche bei der Absorption von 1 g-cal. zers. oder umgewandelt werden. Es ist gleich der spezifischen photochemischen Wrkg., wenn diese auf die zers. oder umgewandelte Menge des Photolyten bezogen wird.  $c/p$  ist das Glühverhältnis. Das photochemische Äquivalentgesetz von EINSTEIN besagt, daß jede absorbierende oder beanspruchte Molekel primär, d. h. beim Absorptionsakt gespalten oder umgewandelt wird; es bestimmt, wenn die sekundären Prozesse bekannt sind, das Güteverhältnis, für welches es Werte  $\leq 1$  liefert. Doch ist das Gesetz nur in einzelnen Fällen gültig, indem im allgemeinen die beanspruchten Molekeln oder ein Teil derselben primärer Spaltung oder Umlagerung nicht unterliegen, u. zwar, je nach Umständen, aus folgenden Gründen: 1. weil die Valenzstrahlung kleiner ist als die molare Zersetzungsarbeit; 2. weil Energie während des Absorptionsaktes abgegeben wird; 3. weil — wie bei der Photolyse Isomerer — die chemische Umwandlung generell erst als Sekundärprozeß vor sich geht. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 54—59. 1/2. 1920. [Dez. 1919.] Charlottenburg, Physikal.-techn. Reichsanstalt.)

J. MEYER.

A. Berthoud, *Thermodynamik und Wahrscheinlichkeit*. Es werden die Beziehungen erörtert, welche die Entropie und die Wahrscheinlichkeit miteinander verbinden. Auf Grund der statistischen Betrachtung der Entropie wird dann eine elementare Ableitung gegeben, durch welche man die wahrscheinlichste Verteilung der Moleküle eines mono- oder biatomaren Gases nach ihrer Geschwindigkeit oder nach ihrer Energie berechnen kann, eine Verteilung, die durch die verallgemeinerte MAXWELLSche Formel ausgedrückt ist. Ferner kann man eine Beziehung aufstellen zwischen der Entropie eines mono- oder biatomaren Gases u. seiner Temp. und seinem Volumen. Die Entropie eines thermischen Isomeren läßt sich durch eine Gleichung von derselben Form wie die eines gewöhnlichen Gases ausdrücken. Der einzige Unterschied beruht in dem verschiedenen Werte der Konstanten. Zum Schluß wird die häufig geäußerte Ansicht, daß die Trennung der heißesten Moleküle eines Gases mit einer Verminderung der Entropie verbunden ist, was dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz widersprechen würde, eingehend erörtert und als unrichtig bewiesen. (Journ. de Chim. physique 17. 589—624. 31/12. [Okt.] 1919. Neuchatel, Lab. f. physikal. Chemie an d. Univ.)

J. MEYER.

## B. Anorganische Chemie.

E. Moles und T. Batuecas, *Untersuchungen über das gasförmige Methylfluorid*.  
 1. *Revision des Atomgewichtes des Fluors*. Das verwendete  $\text{CFH}_3$  wurde durch Einw. von methylschwefelsaurem Kalium auf Kaliumfluorid und durch Einw. von Jodmethyl auf Silberfluorid dargestellt. Das Gewicht eines Normalliters des sorgfältigst gereinigten Gases ergab sich in 23 Bestst. zu  $L_0 = 1,5454$ . Bei verminderten Drucken wurden die Werte  $L_{608,67} = 1,5361$  u.  $L_{258,33} = 1,5269$  erhalten. Die Abweichung vom AVOGADROSchen Gesetz als Funktion von  $p$  und  $1/v$  ist

$1 + \lambda = 1,0181$ . Der Kompressibilitätskoeffizient beträgt 0,000037. Die Dampftension des  $\text{CFH}_3$  zwischen  $-77$  u.  $-105^\circ$  läßt sich durch die Gleichung:

$$T = 160,51 + 0,070853 p - 0,0000335 p^2$$

wiedergeben. Für den kritischen Punkt erhält man hieraus den Wert  $-78,2^\circ$ . Die molekulare Verdampfungswärme berechnet sich zu  $\lambda = 4361$  cal. Die kritische Temp. ergibt sich aus der GULDBERG-GUYESchen Regel zu  $325,3^\circ$ . Aus dem Litergewicht des  $\text{CFH}_3$  folgt das *Molekulargewicht des Methylfluorids* zu  $M = 34,021$ , woraus sich das *Atomgewicht des Fluors*  $= 18,998$  mit  $C = 12,000$  und  $H = 1,0077$  als Grundlage ergibt.

Im Laufe der Unters. konnte ein Salz  $2\text{AgF} \cdot \text{AgJ}$  von roter Farbe beobachtet werden. (Journ. de Chim. physique 17. 537–88. 31/12. [Aug.] 1919. Madrid, Lab. f. physik. Unters., Abt. f. physik. Chemie.) J. MEYER.

A. Sanfourche, *Über die Bildung von Salpetersäure aus Stickoxyd.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 633–55. Dez. [4/10.] 1919. — C. 1919. IV. 360. 1920. I. 147.) RICHTER.

Charles Staehling, *Über die Radioaktivität des Urans.* Es werden einige Beobachtungen beschrieben, die sich durch die geltende Theorie der Radioaktivität nicht erklären lassen. Mehrere Uranpräparate verschiedenen Ursprungs und verschiedener Darstellungsweise wurden in Uranoxyde verwandelt u. nach der piezoelektrischen Quarzmethode von CURIE auf ihre Radioaktivität hin geprüft. Alle untersuchten Oxyde des Urans zeigten nach einigen Monaten eine Abnahme der nicht durchdringenden Strahlung. Die Hälfte der beobachteten Aktivitätsabnahme wurde nach ungefähr 6,2 Monaten beobachtet. Die stärkste Abnahme tritt bei den grünen Uranoxyden von der Formel  $\text{U}_2\text{O}_5$  ein, die geringste bei den schwarzen Oxyden  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Stellt man aus Uranylнитrat durch Erhitzen auf verschiedene Tempp. die verschiedenen Oxyde dar, so ist die Abnahme der Aktivität um so größer, je grüner das Oxyd ist. Ein schwarzgrünes Oxyd, dessen Aktivität von 5,95 auf 4,64 gesunken war, wurde in das Nitrat verwandelt und von neuem in das schwarze Oxyd übergeführt, dessen Aktivität sich dann zu 5,90 ergab. Eine ähnliche Abhängigkeit der Aktivitätsänderung wie bei den Uranoxyden von ihrer Farbe und Zus. konnte auch bei den Rückständen der Lanthanreinigung und der Reinigung nach einer noch unveröffentlichten Methode von LEBEAU festgestellt werden. Hier trat jedoch eine Zunahme der Radioaktivität auf, deren Periode für die  $\alpha$ -Strahlen zu 1,1 Monat gemessen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1036–39. 1/12. 1919.) J. MEYER.

M. Lambert, *Die Schmelzpunkte von isotopen Bleien.* Bei ihren Betrachtungen über die Atomschwingungszahl  $\nu$  der Isotopen im festen Zustande waren LINDEMANN (Nature 95. 7) und FAJANS (ELSTER-GEITEL-Festschrift, S. 623) zu entgegengesetzten Schlußfolgerungen gelangt. In dem Ausdrucke für die rein periodische

Schwingung  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$  müßte sich nach LINDEMANN eine direkte Proportionalität zwischen  $f$  u.  $m$ , nach FAJANS eine umgekehrte zwischen  $\nu$  und  $\sqrt{m}$  ergeben.

Es wird gezeigt, daß auf Grund der LINDEMANN'schen Annahme die Schmelzpunkte von Isotopen einen der Atomgewichtsdifferenz entsprechenden Unterschied aufweisen müssen, während sich aus der FAJANS'schen Annahme die Übereinstimmung der Schmelzpunkte isotoper Elemente ergibt. Zur Entscheidung zwischen beiden Annahmen wurden daher die Schmelzpunkte von Chloriden isotoper Bleiarten gemessen, deren Atomgewichte vorher zu 207,15 u. 206,57 bestimmt worden waren. In Übereinstimmung mit den Befunden von RICHARDS u. HALL (Science 47. 1) wurden die Schmelzpunkte als übereinstimmend gefunden, während nach LINDEMANN ein Unterschied von etwa  $2,6^\circ$  zu erwarten war. Hierdurch erfährt die

PAJANSSche Annahme  $v^2 m = \text{Konst.}$  eine Bestätigung. Der Nachweis der übereinstimmenden Schmelzpunkte vermag jetzt eine Grundlage für die Berechnung der zu erwartenden Unterschiede in den Eigenschaften, sowie der Trennungsmöglichkeiten von Isotopen zu bilden. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 59—60. 1/2. Chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.)

J. MEYER.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Beyschlag, *Der Mineral-„Reichtum“ der Türkei*. Vf. warnt vor Überschätzung des Mineralreichtums der Türkei. Die wichtigsten VV. von Bodenschätzen in Kleinasien werden besprochen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 26. 81—88 Juni 1918.)

BISTER.

G. Berg, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Arsenkieslagerstätte von Rothenzschau*. Das Arsenkieslager wird in der Tiefe im Südwesten plötzlich bis auf ein schmales Arsenkiesstrum durch mächtige Magnetkiesmassen abgelöst. Hinsichtlich der früher (Festschrift zum XII. Allgem. Deutsch. Bergmannstag. Breslau 1913) nicht geklärten genetischen Beziehungen werden jetzt, nachdem neue Aufschlußarbeiten während des Krieges vorgetrieben worden sind, folgende Schlußfolgerungen gezogen: „Der Magnetkies bildet eine Linse, der Arsenkies einen Lagergang, der sich an diese Linse anschert. Das Ganze ist durch eine Verwerfung mit geringer Schlepplung geteilt. Die Magnetkieslinse ist offenbar die kontaktmetasomatische Verdrängung einer teilweise in Kalksilicat umgewandelten Kalklinse. Vereinzelt sind Spuren einer abgeschnittenen Magnetkieschale auch im Hangenden des Arsenkieses sichtbar. Wahrscheinlich hat auch eine geringe sekundäre Umsetzung und Wanderung von Magnetkies beim Absatz des Arsenkieses stattgefunden.“ (Ztschr. f. prakt. Geologie 26. 177—78. Dez. 1918.)

BISTER.

F. Beyschlag, *Neuere Beobachtungen an den Bauxitlagerstätten des Bihargebirges in Ungarn*. Ausführliche Beschreibung der geologischen Verhältnisse der Bauxitlager des Bihargebirges. Das Erz wird um so fester und härter, um so ausschließlich aus Diaspor bestehend, je mehr man sich der Grenze der nahen Eruptivergüsse nähert, während gleichzeitig die Marmorisierung des Kalkes u. die Kontaktmineralien zunehmen. Der Bauxit ist als lateritisches Verwitterungsprodukt entstanden auf dem am Ende der Malmzeit Land gewordenen einstigen Meeresboden durch Auflösung und Fortführen des Kalkgehaltes und gleichzeitige Konz. des ursprünglich vorhandenen Tonerde-, Eisen- u. Kieselsäuregehaltes, ohne fremde Zufuhr. Bei den darauffolgenden mechanischen Verschiebungen der Verwitterungsmasse haben gleichzeitig chemische Verschiebungen des Metallgehaltes durch Oxydationsmetasomatose stattgefunden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 26. 35—40. März 1918.)

BISTER.

P. Krnsch, *Die Eisenerze der Campine (Raseneisenerze und Campineerze) und ihre wirtschaftliche Bedeutung*. Die Angabe von KEILHACK und KLAUTZSCH, daß bei den von LESPINEUX zusammengefaßten Eisenerzlagerstätten der Campine (Belgien) streng zu unterscheiden ist zwischen den in den Senken vorkommenden Raseneisenerzen und den allein als solche zu bezeichnenden „Campineerzen“ der dazwischenliegenden flachen Plateaus, wird bestätigt. Die Campineerze sind vorläufig als unbauwürdig anzusehen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 26. 54—57. April 1918.)

BISTER.

G. Berg, *Mikroskopische Untersuchung an Erzen von Bor in Serbien*. Auf Grund der mikroskopischen Unters. erklärt Vf. die Kupfererzlagerstätte von Bor als eine metasomatische Kieslagerstätte, die als das Endprodukt propylitischer Gesteinsumwandlung aufzufassen ist. Die von LAZAREVIC (Ztschr. f. prakt. Geologie 1912; vgl. Montan. Rundsch. 61. 611; C. 1914. I. 180) behauptete primäre Natur des größten Teiles der Enargitkristalle kann nicht bestätigt werden. Die in den

Dünnschliffen beobachteten Enargitkristalle sind entweder zweifellos sekundär oder nicht beweisend für das Vorhandensein primären Enargits. Der Covellin ist sicher noch jünger als der Enargit. Wahrscheinlich muß eine zweistufige Zementationsneubildung angenommen werden, eine ältere tiefergreifende, die den Enargit erzeugte, und eine jüngere, die in nächster Nähe der Oberfläche den Enargit in Covellin umwandelte. (Ztschr. f. prakt. Geologie 26. 108—9. Juli 1918.) BISTER.

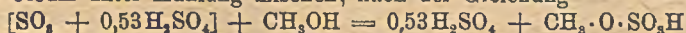
W. Wolff, *Braunkohlenvorkommen in Kilikien*. Beschreibung einiger unbedeutenden Braunkohlensföze, hauptsächlich desjenigen von Nemrun in der Nähe von Tharsus, das wegen schlechter Transportverhältnisse den Abbau nicht lohnt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 26. 73—75. Mai 1918.) BISTER.

Fritz Kerner von Marilaun, *Ursprung, Vorkommen und Beschaffenheit der dalmatinischen Asphaltlagerstätten*. Die an Zonen stärkster Störungen gebundenen Asphaltlagerstätten Dalmatiens weisen nach Form und Beschaffenheit eine große Mannigfaltigkeit auf. Man unterscheidet zwei Hauptgruppen: Infiltrationen und Imprägnationen des Gesteins. Die ersteren treten in sieben verschiedenen Formen auf: weitmaschige, engmaschige, vollständige Infiltrationen, Ausfüllung klaffender Lücken, Auftreten des Erdpechs als Kittmasse von Breccien, Gemisch von Asphalt mit kleinsten Kalkstückchen, Erscheinen von Asphalt auf Schichtfugen und Ablösungsflächen dünnplattig bis dünnblättrig abgesonderter Kalkmergel. Bituminöse Imprägnationen treten in verschiedenen Gesteinen auf: im Dolomit, in Kreidekalken, in reinen Kalken, im Kalkmergel und Mergelschiefer. Sie treten entweder zonenweise oder in unregelmäßiger Weise auf, oder sie durchdringen ganze Dolomitbänke vollständig. In praktischer Beziehung spielen die Imprägnationen im allgemeinen eine wichtigere Rolle als die Füllungen von Klüften. Das bituminöse Gestein der Tertiärschichten des Monte Promina ist in Benzin fast unlöslich. Nach Säurebehandlung bleibt eine lignitartige Substanz zurück, die Benzin nur schwach färbt und beim Erhitzen sehr leicht schmilzt. Das Erdpech von Dolac am Mosor wird durch  $CS_2$  vollständig ausgezogen. Ähnlich verhalten sich die Asphaltkalke von Brazza und Vergorac. Der Prozentgehalt an Bitumen schwankt innerhalb weiter Grenzen (5—40%). (Petroleum 15. 489—494. 20/1. 549—52. 1/2. 629—32. 16/2. Wien.) ROSENTHAL.

## D. Organische Chemie.

Edward Barnes, *Die Einwirkung von Brom auf Calciumcarbid*. Der Vf. erhielt durch Einw. von Brom auf Calciumcarbid in der Kälte während einiger Wochen Calciumbromid und Hexabromäthan,  $C_2Br_6$ . (Chem. News 119. 260—61. 5/12. 1919.) JUNG.

J. Gnyot und L.-J. Simon, *Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid und Oleum auf Methylalkohol. Darstellung von Dimethylsulfat*. Nach früheren Darlegungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 655; C. 1920. I. 153) ist zur Erzielung möglichst hoher Ausbeuten an Dimethylsulfat Oleum der gewöhnlichen  $H_2SO_4$  vorzuziehen. Man führt eine Mischung von Methylalkohol mit  $H_2SO_4$  von 66° Bé. unter Vermeidung unzulässiger Erwärmung durch Einleiten der berechneten Menge  $SO_3$  bzw. Eintragen der entsprechenden Menge Oleum von 60° in ein Gemisch von  $H_2SO_4$  u. Methylschwefelsäure über, das nun bei länger fortgesetzter Vakuumdest. Dimethylsulfat liefert. Übrigens kann man auch direkt Methylalkohol mit 60°igem Oleum unter Kühlung mischen; nach der Gleichung



sind auf 100 Tle. Methylalkohol 400 Tle. 60°iges Oleum erforderlich. Die Ausbeute betrug in allen Fällen 90—95% der Theorie. Die unbefriedigenden Ausbeuten, die andere Autoren bei ähnlichen Verfahren erhielten (vgl. ULLMANN, LIEBIGS Ann. 327. 106; C. 1903. I. 1213), erklären sich außer durch einen schäd-

lichen Überschuß an Schwefelsäure durch zu niedrige Destillationstemp. und unzureichende Dauer der Dest. Dimethylsulfat läßt sich ferner vorteilhaft nach einem schon von REGNAULT angegebenen Verf. aus  $\text{SO}_2$  u. Dimethyläther, der bei vielen Prozessen ungenutzt entweicht, darstellen. Das Gas wird bei langsamem Einleiten von Oleum ohne wesentliche Erwärmung quantitativ absorbiert, und die Dest. des so entstehenden Gemisches erfordert weniger Aufmerksamkeit und nicht so hohe Temp. wie die oben beschriebene Darst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 795 bis 797. 3/11. 1919.) RICHTER.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die katalytische Reduktion der halogenierten Essigsäureester*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 238; C. 1905. II. 750.) Die Äthylester der Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und Bromessigsäure werden durch Wasserstoff und Nickel bei  $300^\circ$  glatt zu Essigester und Halogenwasserstoff reduziert. Als einzige Nebenprod. wurden sehr geringe Mengen Acetaldehyd und Äthylen erhalten, die von einer sekundären Hydrierung und Spaltung des Essigesters herrühren, wie durch Vers. mit diesem festgestellt wurde. Essigester selbst ist also gegen Hydrierung bei  $300^\circ$  sehr widerstandsfähig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 758—61. 3/11. [27/10.\*] 1919.) RICHTER.

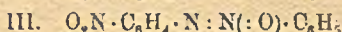
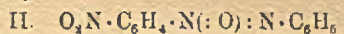
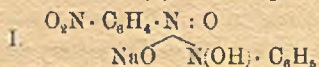
Friedrich C. G. Müller, *Die unmittelbare Darstellung von Kohlenoxyd durch Verbrennung von Kohle mittels reinen Sauerstoffs*. Beim Verbrennen von Holzkohle in einem Glasrohr mit Sauerstoff treten erhebliche Mengen CO auf, dessen Menge bei gesteigerter Temp. zunimmt. Wenn man die O-Zufuhr steigert, indem man den Sauerstoff einsaugt und einen Unterdruck erzeugt, erzielt man ein Gas, das zu 85% aus CO besteht. Die Holzkohle muß klein, unter Linsengröße, gekörnt sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 36. 3/2. Brandenburg.) JUNG.

Jakob Meisenheimer, *Über die Einwirkung von N-Phenylhydroxylamin auf aromatische Nitrokörper*. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper in alkal. Lsg. entstehen nach früheren Beobachtungen (vgl. MEISENHEIMER und PATZIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2533; C. 1906. II. 865) nitrierte Amine, in denen die Aminogruppe in o,p-Stellung zu den Nitrogruppen eingetreten ist. Der ungewöhnliche Verlauf der Substitution weist darauf hin, daß nur die verschiedenen Natur des einwirkenden Reagens bzw. des neu eintretenden Substituenten, nicht aber, wie VORLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 277; C. 1919. I. 518) annimmt, die elektrische Ladung des Kernkohlenstoffatoms, für den Ort der Substitution bestimmend ist. Phenylhydroxylamin reagiert in alkal. Lsg. mit o- u. p-Dinitrobenzol offenbar ähnlich wie Hydroxylamin. Versetzt man dagegen eine alkoh. Lsg. von 1,3-Dinitro- oder 1,3,5-Trinitrobenzol und 3—4 Mol. Phenylhydroxylamin mit alkoh. KOH, so entsteht neben viel Azoxybenzol ein Gemisch der beiden isomeren Formen des 3-Nitro- bzw. 3,5-Dinitro-1-azoxybenzols:

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{OH} = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$$

indem das zunächst entstehende Anlagerungsprod. (I.) der Reduktion anheimfällt. Die beiden 3-Nitro-1-azoxybenzole (II. und III.) liefern bei vorsichtiger Reduktion dasselbe 3-Nitro-1-hydrazobenzol. Weitere Substitution im aromatischen Kern beeinflusst die Anlagerungsfähigkeit der Nitrogruppen in den m-Di- u. Trinitroverb. stark: 2,4,6-Trinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrophenol reagieren in ganz anderer Weise, 2,4,6-Trinitro-1,3-xylol blieb fast unverändert. Analog dem m-Dinitrobenzol reagiert 2,4-Dinitrotoluol unter B. der beiden isomeren 3-Nitro-4-methyl-1-azoxybenzole und einer geringen Menge 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol. Die Bildung von Anlagerungsprod. entsprechend Formel I. ist offenbar nur bei unbesetzten o-Stellungen möglich; im Einklang hiermit wurde aus 2,6-Dinitrotoluol nur 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol erhalten. Im allgemeinen wird also die Reaktionsfähigkeit der m-Di- und Trinitroverbindungen gegenüber Phenylhydroxylamin durch Kernsubstitution ähnlich beeinflusst wie gegenüber Hydroxylamin. Die Neigung zur

B. von lockeren Additionsverb. wird durch Substitutionen im Benzolkern anscheinend in ähnlichem Maße vermindert. Eine Additionsverb. von 1,3,5-Trinitrobenzol mit Azoxybenzol wurde aus Trinitrobenzol u. Phenylhydroxylamin beim Stehen in alkoh. Lsg., offenbar durch Selbstzers. des Phenylhydroxylamins, erhalten. Die Angaben über Dis-Trinitrobenzol-Azobenzol (K. A. HOFMANN und KIRMREUTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1764; C. 1910. II. 301) konnten bestätigt werden. Mit 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrophenetol, 1,3-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrotoluol liefert Azobenzol keine Additionsverb. Von Azoxybenzol wurden Anlagerungsprodd. an 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3-Dinitrobenzol erhalten, dagegen nicht an 2,4,6-Trinitrophenetol und 2,4-Dinitrotoluol.



Experimenteller Teil (mit Iwan Smolnikoff). *3,5-Dinitro-1-azoxybenzol*. Man versetzt ein Gemisch von 10 g 1,3,5-Trinitrobenzol in 250 ccm Methylalkohol und 20 g N-Phenylhydroxylamin in 60 ccm Methylalkohol allmählich mit 10 ccm 25%ig. methylalkoh. KOH bei höchstens 50°. Durch verlustreiches Umkrystallisieren aus Essigester wurde das höher schmelzende Isomere isoliert. Fast farblose, zwl. Krystalle, F. 171–173°. —  $\alpha$ - u.  $\beta$ -3-Nitro-1-azoxybenzol. Analog aus 1,3-Dinitrobenzol. Das Rohprod. ist zwl. in A., sl. in Bzl., Aceton und Essigester. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren der schwerer lösl. Anteile aus Aceton erhält man die  $\alpha$ -Verb. Gelbliche Nadeln, F. 120–121°; l. in 5 Tln. sd. Aceton, in 25 Tln. h. A., wl. in h. W. Durch langes Kochen mit W. wird der F. nicht verändert. Die in den Mutterlaugen befindliche  $\beta$ -Verb. wird aus ziemlich viel A. oder wenig Aceton umkrystallisiert und durch Wasserdampfdest., die äußerst langsam verläuft, gereinigt. Hellgelbe Nadeln aus absol. A., F. 86–88°. Beide 3-Nitro-1-azoxybenzole liefern beim Behandeln der alkoh.-ammoniakal. Suspension mit H<sub>2</sub>S bei 0° u. nachträglichem Erwärmen auf 35–40° 3-Nitro-1-hydrasobenzol. Gelbe Krystalle aus A., F. 85–86°. Liefert beim Kochen mit H<sub>2</sub>O und A. 3-Nitro-1-azobenzol vom F. 95–96°. —  $\alpha$ - und  $\beta$ -3-Nitro-4-methyl-1-azoxybenzol. Aus 2,4-Dinitrotoluol. Die durch Umkrystallisieren aus Aceton rein erhaltene  $\alpha$ -Verb. schm. bei 123 bis 124°. Gelbliche Krystalle; zwl. in k. A., zll. in Aceton. Die  $\beta$ -Form wurde durch langdauernde Wasserdampfdest., Krystallisation des Destillats aus Aceton u. mechanische Trennung der in Körnchen abgeschiedenen  $\beta$ -Verb. von der in Blättchen krystallisierenden  $\alpha$ -Verb. rein erhalten, F. 119–120°. Neben den vorgenannten Prodd. wurde in sehr geringer Menge 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol (?) erhalten. — 3-Nitro-4-methyl-1-azobenzol wurde aus der entsprechenden Azoxyverb. wie oben erhalten. Orangerote Nadeln aus A., F. 103–104°. Entsteht auch aus Nitrosobenzol und 4-Amino-2-nitrotoluol in Eg. bei Zimmertemp. — 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol. Aus 2,6-Dinitrotoluol. Wenig gefärbte, zwl. Krystalle aus Aceton, F. 189 bis 190° (vgl. BRAND, ZÖLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3328; C. 1907. II. 796). — Dis-1,3,5-trinitrobenzol-Azoxybenzol. Aus den Komponenten in A. Hellgelbe Blättchen aus A. oder Essigester, F. 123–124°. Beim Kochen mit W. verflüchtigt sich das Azoxybenzol. Wurde auch aus Trinitrobenzol u. N-Phenylhydroxylamin in A. in Nadeln und Blättchen erhalten, neben sehr wenig 3,5,3',5'-Tetra-nitro-1-azoxybenzol vom F. 184–185°. — Dis-2,4,6-trinitrotoluol-Azoxybenzol, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>N<sub>8</sub>. Aus 1 g Trinitrotoluol und 2 g Azoxybenzol in 30 ccm A. Gelbliche Blättchen, F. 64–66°. Wird durch A. zerlegt. — 1,3-Dinitrobenzol-Azoxybenzol, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Beim Erkalten einer Lsg. von 1,7 g Dinitrobenzol u. 2 g Azoxybenzol in 10 ccm A. oder aus Dinitrobenzol und Phenylhydroxylamin in A. Gelbliche Tafeln, F. 52 bis 54°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 358–69. 14/2. [14/1.] Berlin, Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.)

RICHTER.



**G. Reddelien**, *Über Kondensationsprodukte von p-Aminoazobenzol mit Ketonen und Aldehyden*. Es werden Salzbildung und Halochromie an Derivaten der Form  $>C:N^{(O)}.C_6H_4.N^{(O)}.N.C_6H_5$  untersucht, bei denen chinoide Umlagerung wie beim p-Aminoazobenzol nicht möglich ist. Analog wie bei den Ketonanilen (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1355; C. 1914. I. 2050) wird bei einigen solchen Derivaten ausgesprochene Halochromie beobachtet; in diesen wird das Säuremolekül durch den Stickstoff der  $-C:N$ -Gruppe gebunden, die stärker basisch als die Azogruppe ist (vgl. Vf., Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 220; C. 1915. I. 831). Verbb. der obigen Form mit Dimethylaminogruppen hingegen lassen keine Halochromie erkennen, vermutlich, weil die Säure an die Dimethylaminogruppen angelagert wird. — Die Hydrochloride der unten beschriebenen Verbb. fallen beim Einleiten von trockenem HCl in die benzolischen Lsgg. aus. Sie werden, mit einer Ausnahme (s. u.); durch Spuren von Feuchtigkeit zers., wobei sie sich glänzend blauschwarz färben.

[*Diphenylmethylen*]-p-amino]-azobenzol,  $C_{25}H_{19}N_3 = (C_6H_5)_2C:N^{(O)}.C_6H_4.N^{(O)}.N.C_6H_5$ , aus 5,2 g Benzophenonanil (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2720; C. 1913. II. 1668), 4 g p-Aminoazobenzol und etwas Aminoazobenzolhydrobromid beim Erwärmen auf 170–230° unter 15 mm Druck. Derbe, orangegelbe, nach Rot dichroitische Krystalle aus A., zuweilen in zwei verschiedenen Formen vom gleichen F. 123°; wl. in A., ll. in Chlf., Ä., Bzl.; wird von Salzsäure in Aminoazobenzol und Benzophenon zerlegt, die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist orangerot; bildet ein orangefarbenes, zersetzliches Monohydrochlorid(?) und ein saures, krystallinisches Dihydrochlorid,  $C_{25}H_{19}N_3 \cdot 2HCl$ . — [*Fluorenyliden*]-p-amino]-azobenzol,  $C_{25}H_{17}N_3$ , aus 4 g Fluorenanil (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2721; C. 1913. II. 1668), 3,1 g p-Aminoazobenzol und etwas Aminoazobenzolhydrobromid beim Erwärmen auf 140–190° unter 12 mm Druck. Rosetten feiner Nadeln, goldgelb u. rot schimmernd, aus A., F. 141–142°, zwl. in A., mäßig in Eg., leicht in Chlf., Ä. und Bzl. l.; wird durch sd. Salzsäure langsam gespalten; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist zinnoberrot. — [*Cinnamyliden*]-p-aminoazobenzol,  $C_{21}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:N^{(O)}.C_6H_4.N^{(O)}.N.C_6H_5$ , beim Kochen von 2 g Zimtaldehyd und 3 g p-Aminoazobenzol in 100 ccm A. (15 Min.). Orangegelbe, dichroitische Blättchen, F. 137–138°; purpurrot l. in konz.  $H_2SO_4$ ; das Hydrochlorid,  $C_{21}H_{17}N_3 \cdot HCl$ , orangefarbenes Krystallpulver, hält sich 24 Stdn. unverändert, wird durch W. nur langsam hydrolysiert. — [*p*]-Dimethylaminobenzol]-p-amino]-azobenzol,  $C_{21}H_{20}N_4 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:N^{(O)}.C_6H_4.N^{(O)}.N.C_6H_5$ , durch Erhitzen von 3 g Dimethylaminobenzaldehyd mit 4 g p-Aminoazobenzol in A. Orangegelbe Krystallehen, F. 174–175°; in konz.  $H_2SO_4$  orangegelb l. — [*Bis*-(p-dimethylaminophenyl)-methylen]-p-aminoazobenzol,  $C_{39}H_{30}N_6 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N^{(O)}.C_6H_4.N^{(O)}.N.C_6H_5$ , aus 5,3 g Auraminbase,  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:NH$ , 4 g p-Aminoazobenzol und etwas Aminoazobenzolhydrobromid durch Erhitzen auf 180°. Orangefarbene Nadeln, F. 232–233°, l. in A., Nitrobenzol und Pyridin; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist orange. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 340–44. 14/2. [14/1.] Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.)

ILBERG.

**R. Weinland**, *Über die Eisenverbindungen einiger Phenole und organischer Säuren*. Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten des Vfs. über die Konstitution der Verbb. des Eisens mit Phenolen und organischen Säuren auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 33–35. 3/2. 1920. [5/8. 1919.] Tübingen.)

JUNG.

**Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke**, *Über die beim pyrolytischen Abbau einiger cyclischer Oxy Säuren der Benzolreihe bestehenden Gesetzmäßigkeiten*. Da die 3,4-Dioxyzimtsäure und die Oxyacumarsäure beim Erhitzen quantitativ  $CO_2$  abspalten, so wurden die Salicyl-, Protocatechu- und Gallussäure daraufhin untersucht, nachdem man bisher diese Abspaltung der Carboxylgruppe als  $CO_2$  als besondere Eigentümlichkeit dieser Säuren betrachtet hatte. Die Salicylsäure lieferte

aber beim Erhitzen auf 250—350° nur geringe Mengen von Phenol, wie denn auch nur wenig CO<sub>2</sub> abgespalten wurde. Das Reaktionsprod. enthält Salicylsäurephenylester. Beim Erhitzen auf 340—350° wird von zwei Molekülen Salicylsäure nur ein Molekül CO<sub>2</sub> abgespalten. Die beobachtete B. von Phenol weist darauf hin, daß dann die weitere Umsetzung des Salols nicht im Sinne der GRAEBESchen Auffassung, sondern gemäß der von SEIFERT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 31. 472) aufgestellten Gleichung stattfindet. Bei der Protocatechusäure findet beim Erhitzen auf hohe Temp. ein glatter Zerfall in Brenzcatechin und CO<sub>2</sub> nicht statt. Es bildet sich vielmehr eine sublimierbare rotgelbe Masse, die als das *Tetraoxy-Anthrachinon (Rufiopin)* nachgewiesen werden konnte. Die Gallussäure zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° quantitativ in CO<sub>2</sub> und Pyrogallol, das beim weiteren Erhitzen Melangallussäure liefert. Durch weiteres Erhitzen dieser schwarzen Melangallussäure und auch durch trockene Destillation der Gallussäure selbst erhält man einen schön zinnoberrot gefärbten, aus mkr. Prismen bestehenden Körper, der als das *Hexaoxy-Anthrachinon (Rufigallussäure)* nachgewiesen werden konnte. Die durch pyrolytischen Abbau erzielten Überführungen der Protocatechusäure und der Gallussäure in Anthrachinonabkömmlinge sind ein neuer Beweis für die B. von Anthrachinonderivaten aus Benzolabkömmlingen ohne Mitwirkung von Kondensationsmitteln auf rein pyrogenem Wege. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 190—201. 14/2. 1920. [November 1919.] Dresden. Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule.) J. MEYER.

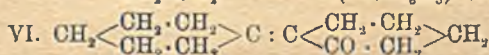
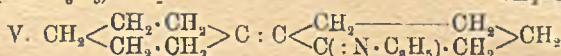
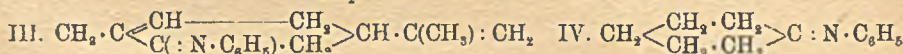
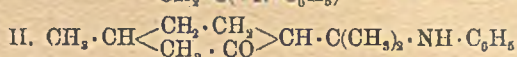
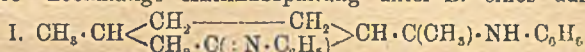
Charles Moureu und Georges Mignona, *Über die Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen durch katalytische Oxydation. Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen.* Als ausgezeichnete Katalysator erwies sich auf Asbest niedergeschlagenes, fein verteiltes Silber, wie es aus AgNO<sub>3</sub> durch Formaldehyd erhalten wird. Leitet man das Gemisch von Alkohol dampf mit der berechneten Menge Luft über den auf 230—300° erhitzten Katalysator, so verläuft die Rk. häufig so lebhaft, daß der Katalysator rotglühend wird. Es ist daher vorteilhafter, zunächst eine unzureichende Menge Luft zu verwenden und das so erhaltene Reaktionsgemisch mit dem Rest der berechneten Menge Luft über eine zweite Katalysatorschicht zu leiten. Untersucht wurden folgende Alkohole: *Methylalkohol.* Bei 360—400° entstehen 62% *Formaldehyd*, bezogen auf umgewandelten A., neben CO, CO<sub>2</sub> und H. — *Äthylalkohol.* Liefert bei 340—380° 89% *Acetaldehyd*, CO<sub>2</sub> und CO, keine erheblichen Mengen Essigsäure. — *n. Butylalkohol.* Ausbeute an *Butanol* bei 330—350° 93%. — *Amylalkohol* liefert bei 330—350° 94% *Valeraldehyd*. Ferner liefert *Äthylalkohol* 70—75% *Acrolein*, *Benzylalkohol* bei 300° 80% *Benzaldehyd*, *Zimtalkohol* bei 300° 60—70% *Zimtaldehyd*, *Isopropylalkohol* 90% *Aceton*, *sek. Butylalkohol* bei 350—400° 90—96% *Methyläthylketon*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 258—61. 2; 2.) RICHTER.

G. Reddelien und O. Meyn, *Über Kondensationsprodukte zwischen Anilin und hydroaromatischen Ketonen. (Studien über Zinkchlorid als Kondensationsmittel, V.)* (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1364; C. 1914. I. 2049.) Es ist gelungen, mit Hilfe von *Zinkchlorid-Anilin*, ZnCl<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, als Katalysator, die Anile verschiedener hydroaromatischer Ketone erstmalig darzustellen. Die Anile entstehen durch Erhitzen (20—30 Minuten) des Ketons mit Anilin und etwas ZnCl<sub>2</sub>-Anilin auf 155—180°. Sie zeigen alle beim Erwärmen mit verd. HCl die Anilrk. (vgl. REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2715; C. 1913. II. 1667), indem sie tiefgelbe Lsgg. geben, die sich bald durch Hydrolyse trüben und entfärben. Die meisten sind gelbe, nicht erstarrende Öle, die sich unter Aufnahme von Luftsauerstoff rötten. Die Anile der ungesättigten hydroaromatischen Ketone geben in schwefelsaurer Lsg. eine tiefblaue Färbung mit HNO<sub>3</sub>; 2 Tropfen Carvonanil in

5 ccm konz.  $H_2SO_4$  zeigen noch 0,001 mg  $HNO_3$  an. Diese Farbrk. wird auch durch  $H_2O_2$ , Nitrat, Chlorat oder Chromat hervorgerufen.

*Menthonanil*,  $C_{16}H_{25}N = (CH_3)^{[1]}[(CH_3)_2CH^{(4)}] \cdot C_6H_5 (: N \cdot C_6H_5)^{(5)}$ , aus 10 g *l*-Menthon, 17 g Anilin und 0,5 g  $ZnCl_2$ -Anilin bei 160–180°. Hellgelbes Öl,  $Kp_{12}$  158 bis 160°, gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine tiefgelbe Gallerte. — *Menthon-p-toluidin*,  $C_{17}H_{25}N$ , aus Menthon und *p*-Toluidin,  $Kp_{16}$  178°. — *Menthon-p-anisil*,  $C_{17}H_{25}ON$ , aus Menthon u. *p*-Anisidin. Feine Nadeln aus PAe., F. 61,8°,  $Kp_{16}$  195°, sll. in allen Solvenzien, zerfließt an der Luft unter Bräunung. — Aus *Pulegon* ( $Kp_{13}$  103–104°) und Anilin entsteht *Pulegonanil*,  $C_{16}H_{21}N = (CH_3)^{[1]}[(CH_3)_2C:]^{(4)}C_6H_5 (: N \cdot C_6H_5)^{(5)}$ ,  $Kp_{16}$  148–152°, in konz.  $H_2SO_4$  tiefgelb l. Außerdem entsteht bisweilen ein höher sd. gelbes Öl,  $Kp_{13}$  154–158°, das beim Erwärmen mit verd. HCl Anilin, aber kein Pulegon gibt, vermutlich 7-Anilinomenthonanil,  $C_{23}H_{38}N_2 =$  Formel I. Mitunter tritt ein drittes gelbes Öl,  $Kp_{13}$  153–156°, auf, das mit HCl weder Anilin, noch Pulegon liefert, wahrscheinlich 7-Anilinomenthon,  $C_{16}H_{25}ON =$  Formel II. — *Dihydrocarvonanil*,  $C_{16}H_{21}N = (CH_3)^{[1]}[CH_2 : C(CH_3)]^{(4)}C_6H_5 (: N \cdot C_6H_5)^{(5)}$ , entsteht glatt aus Anilin und *Dihydrocarvon*,  $Kp_{16}$  170–171°, in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe l. — *Carvonanil*,  $C_{16}H_{19}N =$  Formel III, aus Anilin und *Carvon*,  $Kp_{17}$  180–182°, mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht eine gelbe Gallerte. — *Campheranil*,  $C_{16}H_{21}N$ , aus Anilin und *Campher*, geruchlose luftbeständige Nadelchen, F. 13,5°,  $Kp_{16}$  164,5–166°, in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe l.

Erhitzt man *Cyclohexanon* 20 Min. mit Anilin und etwas  $ZnCl_2$ -Anilin auf 155°, so entsteht hauptsächlich *Cyclohexanonanil*,  $C_{12}H_{15}N =$  Formel IV.,  $Kp_{19}$  138–142°. Erhitzt man jedoch 45 Min. auf 160–180°, entsteht als Hauptprod. *Cyclohexyliden-2-cyclohexanonanil*,  $C_{16}H_{23}N =$  Formel V., das auch durch Selbstkondensation des *Cyclohexanonanils* entsteht (9 g mit 0,5 g Anilinhydrochlorid 5 Min. auf 200° erhitzt), zähes, gelbes Öl,  $Kp_{18}$  212–214°; erleidet beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid auf 200° nochmalige Anilinabspaltung unter B. eines dunkelgelben Öls



( $Kp_{14}$  240–250°); wird gespalten beim Erwärmen mit Salzsäure in Anilin und *Cyclohexyliden-2-cyclohexanon*, Formel VI., isoliert als *Semicarbazon*, Krystalle aus A., F. 178–180° (vgl. MANNICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 157; C. 1907. I. 563; WALLACH, WACKER, PAULY, LIEBIGS Ann. 381. 96; C. 1911. II. 1799; HALLER, BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 557; C. 1911. I. 1286). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 345–54. 14/2. [14/1.] Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) ILBERG.

G. Reddelien, Über die Zersetzung von Anilen. (Über die katalytische Wirkungsweise von Halogenwasserstoffsäuren bei Kondensationen, II.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2718; C. 1913. II. 1668.) Nach der früheren Mitteilung beschleunigt halogenwasserstoffsaures Anilin bei ca. 180° die Anilbildung aus Ketonen und Anilin; der Vf. findet jetzt, daß dieselben Salze bei höherer Temp. eine Zers. der Anile unter B. von Anilin herbeiführen, so zerfällt Benzylidenanilin zum Teil nach der Gleichung:



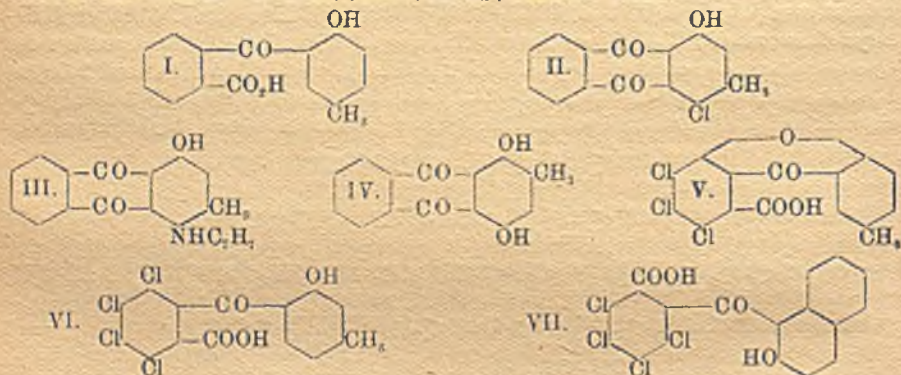
Diese Abspaltung erleiden auch *Fluorenonanil* und *Benzildianil*, aber nicht *Benzophenonanil*.

Beim Erhitzen von 15 g *Benzylidenanilin* mit 0,5 g Anilinhydrobromid auf 230—290° bilden sich außer viel braunem Harz Anilin, *Toluol* und *Acridin*, farblose Nadeln aus A., F. 104°, die Verb. mit  $\text{HgCl}_2$  schm. bei 180°. — Aus 5 g



*Benzophenonanil*, 3,3 g *Fluoren* u. wenig Anilinhydrobromid entstehen bei 300 bis 330° Anilin, *Dibiphenyläthan*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  = Formel I., rötliche Nadeln aus A., F. 239—240°, u. wenig *Dibiphenyläthen* (Formel II.), ziegelrote Krystalle, F. 184°; das *Pikrat* bildet rotbraune Nadeln, F. ca. 167°. Die gleichen Prodd. entstehen unter diesen Bedingungen aus *Fluorenonanil* und *Fluoren*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 355—58. 14/2. [14/1.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) ILBERG.

**Fritz Ullmann und Walter Schmidt**, *Über die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen durch Aluminiumchlorid*. Phenole lassen sich mit Phthalsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel kondensieren, wobei durchweg in recht guter Ausbeute [Oxybenzoyl]-benzoesäurederivate entstehen. Der Eingriff der Carbonylgruppe des Phthalsäureanhydrids erfolgt bei diesen Kondensationen zum größten Teil in der *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe der Phenole. Geht man vom Tetrachlorphthalsäureanhydrid aus, so entstehen lediglich [o-Oxybenzoyl]benzoesäurederivate, die sich durch Behandeln mit Alkalien in Xanthonderivate überführen lassen.



*2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (I.), durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p*-Kresol in Acetylentetrachlorid bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  neben *Oxymethylanthrachinon* erhalten; farblose, prismatische Spieße vom Kp. 194 bis 195° (korr.) aus Bzl.; II. in A., Ä. und Eg.; I. in Bzl. u. Toluol in der Wärme; ebenso I. in Aceton, swl. in h. W.; I. in Alkalien mit kräftig gelber Farbe; die Lösungsfarbe in konz., k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist gelb u. geht beim Erhitzen in Orangerot über. — *1-Oxy-4-methylanthrachinon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , aus *2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* durch Erwärmen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; rotgelbe Nadeln vom F. 175° (korr.) aus Bzl-Lg. + A.; I. in der Kälte in Eg., Bzl. und Toluol, in der Wärme in Lg.; A. u. Ä.; Alkalien lösen es mit blutroter, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit orangeroter Farbe. — Bei der analogen Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *m*-Kresol entstehen zwei isomere Säuren, *2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* und *4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, und geringe Mengen von *m*-Kresolphthalein. Die beiden isomeren Säuren werden durch fraktionierte Krystallisation aus Nitrobenzol getrennt. — *4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* (*p*-Säure),  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ; farblose, rhombische Blättchen vom F. 219—220° (korr.) aus h. W.; schwerer I. in Nitrobenzol als die

o-Verb.; l. mit schwach gelber Farbe in Alkalien. — *2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* (o-Säure), prismatische Spieße vom F. 211—212° (korr.) aus Eg.; gut l. in A., Ä. und Eg.; sl. in Aceton; wl. in Bzl., in der Wärme l. in Xylol u. Toluol; sl. in h. Nitrobenzol; swl. in h. W.; Alkalien nehmen sie mit kräftig gelber Farbe auf.

Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *o-Kresol* entstehen *2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* u. *4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure* neben *o-Kresolphthalein*. Die Trennung der isomeren Säuren erfolgt analog vorstehender Art. — *2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{15}H_{12}O_4$ , prismatische Spieße vom F. 196 bis 197° (korr.), aus  $CH_2COOH$  gut l. in A., Ä. und Eg.; ll. in Aceton u. Toluol, sl. in h. Nitrobenzol, wl. in h. W.; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*, farblose, rhombische Blättchen vom F. 224—226° (korr.) aus W.; schwerer l. in Nitrobenzol, besser l. in h. W. als die isomere Säure; l. in Alkalien mit schwach gelber Farbe. — Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *Phenol* entstehen 1) *2'-Oxy-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{14}H_{10}O_4$ , prismatische Spieße vom F. 171—172° (korr.); sl. in A., Ä. und Eg.; in der Wärme in Aceton und Nitrobenzol, wl. in Bzl.; wl. in h. W.; l. in Alkalien mit gelber Farbe; 2) *4'-Oxy-2-benzoylbenzoesäure* (p-Säure), rhombische Blättchen vom F. 210° (korr.); leichter l. in h. W. und weniger l. in Nitrobenzol als die o-Säure; l. mit schwach gelber Farbe in Alkalien; 3) geringe Mengen von Phenolphthalein. — Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *p-Chlor-m-kresol* entsteht *2'-Oxy-4'-methyl-5'-chlor-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{15}H_{11}O_4Cl$ , farblose, prismatische Spieße vom F. 205—206° (korr.), l. in Toluol und Bzl. in der Wärme; ll. in A., Ä., Eg. und Aceton; wl. in h. W.; die Lösungsfarbe in Alkalien ist kräftig gelb; in konz.  $H_2SO_4$  blutrot. Mittels Schwefelsäuremonohydrat läßt sich diese Säure überführen in *1-Oxy-3-methyl-4-chloranthrachinon*,  $C_{16}H_9O_3Cl$  (II.), orangerote Nadeln vom F. 177° (korr.) aus Bzl.-Lg. oder A.; l. in Bzl., l. w. in Lg.; gut l. in A., Ä., Eg. und Aceton; l. in Alkalien mit roter, in konz.  $H_2SO_4$  mit kräftig orangeroter Farbe; durch Kondensation mit p-Toluidin unter Anwendung von Kupfer als Katalysator entsteht *1-Oxy-3-methyl-4-p-toluidinoanthrachinon*,  $C_{22}H_{17}O_3N$  (III.), blauviolette Nadeln vom F. ca. 191° (korr.) aus wenig Eg., l. in Bzl. und Toluol; in der Wärme ll. in Eg. mit blauvioletter Farbe, swl. in Ä. und in A.; in konz.  $H_2SO_4$  ist es mit gelbbrauner Farbe l. Nach D.R.P. 203083 (C. 1908. II. 1659) der Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co. läßt sich unter Innehaltung einer Temp. von 150—160° im Oxymethylchloranthrachinon das Chlor durch OH mittels Behandeln mit konz.  $H_2SO_4$  und Borsäure ersetzen und erhalten *1,4-Dioxy-2-methylantrachinon* oder *2-Methylchinizarin*,  $C_{15}H_{10}O_4$  (IV.), carminrote Nadeln vom F. bei 177° (korr.); l. in Bzl. und Toluol, in Lg. mit gelbroter Farbe; in A. und Ä. in der Wärme mit oranger, grün fluoreszierender Farbe, in Eg. mit roter, in konz.  $H_2SO_4$  mit carminroter, in NaOH mit blauvioletter Farbe.

Nach Pat. 273341 (C. 1914. I. 1719) läßt sich durch Oxydation mittels salpetriger Säure bei Ggw. von  $H_2SO_4$  und Borsäure das Oxymethylchloranthrachinon überführen in *1,4-Dioxyanthrachinon-2-carbonsäure* oder *Chinizarin-2-carbonsäure*,  $C_{15}H_8O_6$ , carmoisinrote Nadeln vom F. 249—250° (korr.); die Reinigung und Kristallisation der Säure erfolgt über das Pyridinsalz, das gut kristallisiert; wl. in A., Ä. und Bzl., leichter l. in Xylol, Toluol und Aceton; in der Wärme l. in Eg.; diese Lsgg. sind orangerot. Die Lsg. in Soda ist blau, in konz.  $H_2SO_4$  bläulichrot. — *1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulfaminoanthrachinon*,  $C_{22}H_{17}O_3NS$ , aus Oxymethylchloranthrachinon, K-Acetat, p-Toluolsulfamid und Cu-Acetat in sd. Amylalkohol (vgl. ULLMANN und FODOR, LIEBIGS ANN. 380. 317; C. 1911. I. 1635), gelbbraune Nadeln aus Eg., F. bei 213—214° (korr.); l. in Bzl., Aceton und Eg. mit gelber Farbe; wl. in A. und Ä.; Lsg. in Alkalien ist rotviolett; in konz.  $H_2SO_4$  kirschrot.

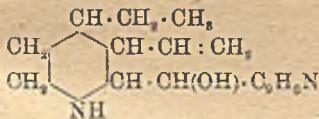
— *1-Oxy-3-methyl-4-aminoanthrachinon*,  $C_{15}H_{11}O_3N$ , durch Verseifung der vorher beschriebenen Verb. mit konz.  $H_2SO_4$  in der Wärme; violette, metallglänzende Nadelchen vom F. bei 257—258° (korr.) aus Toluol; gut l. in Bzl. und Aceton; wl. in A. u. Ä.; konz.  $H_2SO_4$  löst gelbrot; h., verd. NaOH violett. — *1-Oxy-3-methyl-anthrachinon*,  $C_{15}H_{10}O_3$ , durch Behandeln von 1-Oxy-3-methyl-4-chloranthrachinon mit Ca-Acetat und Cu-Acetat in Ggw. von Naphthalin in der Hitze, F. bei 178° (korr.), l. in der Kälte in Bzl. und Nitrobenzol, in der Wärme in Lg., A., Ä., Eg. u. Aceton; Lsg. in Alkalien blutrot, in konz.  $H_2SO_4$  orangerot. — *2'-Oxy-6'-methyl-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{15}H_8O_4Cl_4$ , durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit p-Kresol mittels  $AlCl_3$  in Acetyltetrachlorid; F. 232—235° (korr.); schwach gelbliche, rhombische Platten aus  $CH_3OH$  u. Xylol; ll. in A. und Ä. und  $CH_3OH$ ; l. in sd. Bzl., leichter l. in Eg., Xylol und Aceton. — *2-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*,  $C_{15}H_7O_4Cl_3$  (V.), durch Kochen vorher beschriebener Säure mit Alkalien ( $Na_2CO_3$  oder NaOH); farblose, prismatische Nadeln vom F. 263—266° (korr.) aus A.; l. in Bzl., Xylol, Toluol, A., Eg. und Aceton; konz.  $H_2SO_4$  löst sie mit gelber Farbe; die Lsg. fluoresciert grün. — *2'-Oxy-4'-methyl-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{15}H_8O_4Cl_4$  (VI.), analog aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit p-Kresol, schwach gelbliche, prismatische Platten vom F. 226—228° (korr.) aus Eg. und Toluol. — *3-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*,  $C_{15}H_7O_4Cl_3$ , durch Kochen der vorherbeschriebenen Säure mit 33%ig. NaOH; prismatische Nadeln vom F. 254—256° (korr.) unter Zers. aus A. — *2'-Oxy-3'-methyl-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{15}H_8O_4Cl_4$ , durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit o-Kresol; gelbe, rhombische Platten vom F. 222 bis 225° (korr.) aus Eg., Lösungsfarbe in  $NH_3$  war gelb. — *4-Methyl-5,6,7-trichlorxanthon-8-carbonsäure*,  $C_{15}H_7O_4Cl_3$ , durch Kochen mit 33%ig. NaOH, farblose, prismatische Nadeln vom F. 270—273° unter Zers. aus A. — *2'-Oxy-3,4,5,6-tetrachlor-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{14}H_6O_4Cl_4$ , durch Kondensation aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Phenol analog oben, farblose, borsäureähnliche Blättchen vom F. 216 bis 218° (korr.) nach dem Umkrystallisieren aus Xylol und Essigsäure; gleiche Eigenschaften wie des aus Tetrachlorphthalsäureanhydrids mit p-Kresol dargestellten Säurederivats. — *5,6,7-Trichlorxanthon-8-carbonsäure*,  $C_{14}H_6O_4Cl_3$ , durch Kochen mit NaOH aus der vorher beschriebenen Säure; farblose, prismatische Nadeln vom F. 261—264° (korr.) aus Alkohol. — *2'-Oxy-3,4,5,6-tetrachlor-2- $\alpha$ -naphthoylbenzoesäure*,  $C_{18}H_8O_4Cl_4$  (VII.), aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid u.  $\beta$ -Naphthol, gelbliche, rhombische Platten vom F. 214—217° (korr.); ll. in A. und Ä., in der Hitze in  $CH_3OH$ ; wl. in Bzl.; l. in Toluol, Nitrobenzol, Eg. und Aceton; Lsg. in Alkalien ist gelb u. gibt bei längerem Kochen *4',5',6'-Trichlor-1,2-naphthoxanthon-1-carbonsäure*,  $C_{18}H_7O_4Cl_3$ , Nadeln vom F. 273—275° (korr.) unter Zers.; wl. in Ä. und Bzl.; l. in der Wärme in Nitrobenzol; konz.  $H_2SO_4$  gibt gelbrote Lsg. mit grüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2098—2118. 8/11. [9/10.] 1919. Technolog. Inst. d. Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

**G. Reddelien**, *Über Kondensationsprodukte von Benzylamin mit aromatischen Ketonen*. Benzophenon reagiert mit Benzylamin allein fast gar nicht (vgl. HANTZSCH, v. HORNPOSTEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3006; C. 98. I. 339); der Vf. zeigt, daß der früher von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2718; C. 1913. II. 1668) bei der Kondensation des Benzophenons mit Anilin angewendete Zusatz von wenig Halogen-H,  $ZnCl_2$  oder  $ZnCl_2$ -Amminsalz die n. Rk. bewirkt. Die ohne Zusatz n. verlaufende Rk. zwischen Acetophenon und Benzylamin (vgl. HANTZSCH, v. HORNPOSTEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3007; C. 98. I. 339) führt in Ggw. der erwähnten Mittel zu 2,4,6-Triphenylpyridin, das identisch ist mit den auf andere Wege erhaltenen Prodd. von ENGLER, HEINE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 639), RIEHM (LIEBIGS Ann. 238. 27), WISLICENUS, NEWMANN (LIEBIGS Ann. 302. 240;

C. 98. II. 924), THOMÆ (Arch. der Pharm. 244. 650; C. 1907. I. 809); daneben entstehen Benzylamin, bezw. Dibenzylamin und Methan.

**Benzophenonbenzylimid**,  $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2C : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , durch Erhitzen von je 5 g Benzophenon und Benzylamin mit 2 Tropfen verd. HCl auf  $180^\circ$ , farblose Rosetten aus A., F.  $60-61^\circ$ , ll. in h. A., wird durch Mineralsäuren in die Komponenten gespalten, farblos l. in konz.  $H_2SO_4$ . — **Acetophenonbenzylimid**, durch 3-stdg. Kochen von 17 g Acetophenon und 15 g Benzylamin, glashelle Nadeln aus  $90\%$ ig. A., F.  $44,5^\circ$ . — **2,4,6-Triphenylpyridin**,  $C_{23}H_{17}N$ , durch halbstdg. Erhitzen von 17 g Acetophenon mit 15 g Benzylamin und etwas Bromwasserstoffsäure oder  $ZnCl_2$ -Ammoniak oder  $ZnCl_2$ -Benzylamin auf  $180^\circ$ , verfilzte Nadeln aus A. oder Eg., F.  $135-136^\circ$ , wird zur völligen Reinigung aus konz. Salzsäure umkrystallisiert u. mit  $NH_3$  in die Base zurückverwandelt; farblos mit blauer Fluoreszenz in konz.  $H_2SO_4$  l. Entsteht auch durch Erhitzen von 10 g Acetophenonbenzylimid und 0,5 g Benzylaminhydrochlorid auf  $180^\circ$ ; daneben entstehen Dibenzylamin, dessen Benzoylverb. Nadeln aus A., F.  $112-113^\circ$ , bildet (vgl. FRANZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2466; C. 1909. II. 593) und Benzylamin (Benzoylverb., F.  $106^\circ$ ; vgl. BECKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3332; C. 91. I. 71). — **2,4,6-Triphenylpyridinhydrochlorid**,  $C_{23}H_{17}N \cdot HCl$ , farblose Nadeln, sl. in A. mit blauer Fluoreszenz, verliert beim Stehen allmählich HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 334—40. 14/2. [14/1.] Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) ILBERG.

**E. Léger,  $\delta$ -Cinchonin und seine Isomeren; seine Beziehungen zum Nichin.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 404; Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 571; C. 1919. I. 1034. 1920. I. 384.)  $\delta$ -Cinchonin von JUNGFLIEß u. LÉGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 29; C. 94. I. 325) erwies sich als Gemenge zweier Basen, für die die Namen  $\alpha$ -Cinchonhydrin und  $\beta$ -Cinchonhydrin vorgeschlagen werden.  $\alpha$ -Cinchonhydrin ist nach F. und Drehungsvermögen identisch mit dem  $\delta$ -Cinchonin von v. ABELT (Monatshefte f. Chemie 20. 425; C. 99. II. 772), v. LÖWENHAUPT (Monatshefte f. Chemie 19. 461; C. 98. II. 984) und LANGER (Monatshefte f. Chemie 22. 157; C. 1901. I. 1054). —  $\alpha$ -Cinchonhydrin. Nadeln aus A., F.  $144,4^\circ$ , swl. in A. Für  $p = 1$  ist  $[\alpha]_D = +196,8^\circ$  (in 2 Äquivalenten wss. HCl),  $= +139,8^\circ$  (in absol. A.). —  $\beta$ -Cinchonhydrin. Nadeln aus A., F.  $155,8^\circ$ , swl. in A. Für  $p = 1$  ist  $[\alpha]_D = +106^\circ$  (in 2 Äquivalenten wss. HCl),  $= +72,16^\circ$  (in absol. A.). Beide Basen liefern mit Acetanhydrid Diacetylderivate,  $C_{19}H_{15}N_2O \cdot (C_2H_5O)_2$ , aus denen durch Verseifung unverändertes Ausgangsmaterial wiedergewonnen wird. Die B. von Diacetylderivaten, sowie die Existenz eines von LANGER erhaltenen Nitrosoderivats lassen auf das Vorliegen einer sekundären Base schließen, die aus dem Cinchonin durch Sprengung der Brücke des Chinuclidinrings durch Aufnahme von 2 H-Atomen an der Stelle  $-CH_2-N<$  (vgl. neben-



stehende Formel) entstanden wäre. Durch 24-stünd.

Kochen von  $\alpha$ -Cinchonhydrin mit  $50\%$ ig.  $H_2SO_4$

entsteht isomeres  $\gamma$ -Cinchonhydrin als amorphes,

in Chlf. sl. Prod. Hydrochlorid. Wasserfreie

Nadeln aus A.-Ä., sl. in W. und A., unl. in

Aceton. Für  $p = 1$  ist in 1 Mol. wss. HCl  $[\alpha]_D = +122^\circ$ , berechnet auf freie Base  $+140,2^\circ$ . Das von SKRAUP (Monatshefte f. Chemie 14. 428; C. 93. II. 688) aus Hydrojodchinin erhaltene Nichin, das ebenfalls ein Nitrosoderivat gibt, könnte analog dem Cinchonhydrin entstanden sein u. als ein Isomeres des Hydrochinins, Chinhydrin, aufgefaßt werden, während es nach der von SKRAUP aufgestellten Bildungsgleichung  $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2O = C_{19}H_{24}O_2N_2 + CH_2O$  ein C-Atom weniger enthalten soll. Die Auffassung des Vfs. läßt sich mit den Analysen von SKRAUP vereinbaren und wird durch die Angaben von LIPPMANN u. FLEISSNER (Monatshefte f. Chemie 14. 553) gestützt, die bei der B. von Nichin niemals Formaldehyd

oder Ameisensäure beobachten konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 797 bis 800. 3/11. 1919.)

RICHTER.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

**Felix Regnault**, *Neue Auffassung der Lebenserscheinungen*. Die Gewebe muß man sich aus Stoffen gebildet denken, der lebenden oder „energietragenden“ Substanz und den organischen Prodd.; sie sind in wechselnder Menge enthalten, und man teilt die Gewebe nach der Menge der organischen Prodd. ein, welche sie enthalten. — Manche Substanzen, welche als lebend angesehen werden, wie die Blutkörperchen und das Sarkolemma der Muskeln, sind organische Prodd. Das Protoplasma selbst kann als ein organisches Prod. des Kerns betrachtet werden, jedenfalls besitzt es eine inkomplette Lebensenergie, welche es vom Kern empfängt. — Während die organischen Prodd. den physikalisch-chemischen Gesetzen gehorchen, muß man für die „energietragende Substanz“ eine Energie annehmen, welche als dem Leben eigentümlich zu betrachten ist. (C. r. soc. de biologie 82. 1280—82. 6/12.\* 1919.)

ARON.

**L. Raybaud**, *Über ein Harz der Daniella*. Das Harz stammt von einer Leguminose des Genus Daniella aus dem Sudan u. darf nicht mit dem Weihrauch, den Daniella thurifera liefert, verwechselt werden. Es brennt mit rauchender Flamme, ist unl. in k. W., 1:2:100 in heißem W.; diese Lsg. gibt einen Nd. mit konz. A. und Pb-Acetat. MOLISCHS Rk. negativ, Einw. von HCl, bildet keine reduzierenden Zucker, Einw. von HNO<sub>3</sub> liefert keine Schleimsäure. Oxydase konnte nicht nachgewiesen werden. Ä., Bzn., Amylacetat lösen k. 90% des Rohprod. A. löst k. nur wenig, in der Wärme etwa 40%, Amylalkohol dagegen größtenteils in der Kälte und gänzlich in der Wärme. Methylalkohol ist ein schlechtes Lösungsmittel, auch Terpentin u. Chlf. lösen nur in der Wärme gut. Lg., Tetrachlorkohlenstoff und Eg. sind in der Kälte ebenfalls schlechte Lösungsmittel, in der Wärme löst Tetrachlorkohlenstoff gut, Lg. weniger und Eg. garnicht. — Wie der Mastix, beginnt das Harz bei 39° in W. zu erweichen, wird bei 60° viscos und erstarrt von neuem zu einer glasartigen M., wenn das W. auf 15° abgekühlt wird. Das Verhalten gegen Eg., in welchem Mastix ein gut Teil l. ist, kann zur Unterscheidung von Mastix dienen. Das Harz, das wahrscheinlich infolge seines reichlichen V. im französischen Ostafrika als Handelsharz eine große Rolle spielen wird, kann zur Herst. von Siegellack oder Firnis verwandt werden. (C. r. soc. de biologie 82. 1296—98. 6/12. [18/11.\*] 1919.)

ARON.

**L. Raybaud**, *Über ein Harz von Hazongia*. Hazongia wird eine wahrscheinlich neue Art Homazium sein; das Harz, das diese Pflanze liefert, enthält im Mittel: L. in k. A.: 50,93%, l. in k. W.: 13,43%, l. in h. W.: 14,85%, Verunreinigungen: 20,79%. Der in k. A. l. Anteil ist ebenso l. in Methylalkohol, Eg. und Aceton, aber nicht in Amylalkohol u. Amylacetat; in Terpentin nur beim Kochen beträchtlich l.; in Chlf. und Bzn. kaum l.; in Ä., Lg., Terpentinöl, CS<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub> unl. In h. W. unl., wird die M. bei 100° teigig und färbt sich sehr hellgelb. — Die in der Kälte erhaltene wes. Lsg. ist absol. neutral, MOLISCHE Rk. negativ, keine Oxydasen; keine Hydrolysierbarkeit, also kein Gummi, Tannin ließ sich nicht nachweisen.

Das Harz ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Gummilack von SCHMIDT und ERBAN, von dem es sich nur durch seine Löslichkeit in Aceton und Chlf. und sein Verhalten in h. W. unterscheidet. 1 g dieses Harzes, mit 10 ccm NH<sub>3</sub> 24 Stdn. maceriert, färbt sich braunrot, Gummilack weinrot. Beide Lsgg. können auch spektroskopisch unterschieden werden: Die erstere läßt alle Strahlen links



von 605  $\mu\mu$  passieren und verdunkelt etwas zwischen 605 u. 590  $\mu\mu$ , die weinrote zeigt einen Absorptionsstreifen von 590  $\mu\mu$  ab zunehmend bis 575  $\mu\mu$ . (C. r. soc. de biologie 82. 1298—1300. 6/12. [18/11.\*] 1919.) ARON.

**Ferdinand Kryz**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe der Hagebutten, der Holunderbeeren und verwandter Beeren. Ergänzende und teilweise berichtigende Bemerkungen.* (Vgl. Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 37. 125; C. 1911. III. 495.) Ein roter, karotinartiger Farbstoff kann sich in der äußeren Samenschicht der Hagebuttensamen bilden, wenn man die Fruchtschale zum Teil entfernt, so daß die hellgelblichen Samen belichtet werden. Auch noch nicht ganz ausgereifte, gelbrote Hagebutten enthalten sowohl in ihrem fleischigen Fruchtanteile, als auch in der Fruchthaut Carotin. Somit dürfte auch der Farbstoff der völlig ausgereiften Hagebutten Carotin sein oder zur Carotingruppe gehören, und es beeinträchtigen nur daneben vorhandene andere Stoffe die typischen Carotinrkk. In der Wärme löst sich auch der rote Hagebuttenfarbstoff in  $CS_2$ , wie Carotin. — Der Farbstoff der rubinroten Beeren des gemeinen Schneeballes (*Viburnum opulus* L.) ist ein Anthocyanfarbstoff, der zur Weinrotgruppe (vgl. WEIGERT, Jahresber. d. Önolog. Lehranst. Klosterneuburg 1894/95), charakterisiert durch die Blaufärbung mit Alkali und die blaugrüne Fällung mit basischem Pb-Acetat, gehört. Die meisten Frucht- und Blütenanthocyane gehören der Weinrotgruppe an; Rübenrotanthocyan wurde hauptsächlich nur bei den Chenopodiaceen (Rüben), Amarantaceen und den Phytolaccaceen (Kermesbeere) gefunden; Vf. hat es auch in den roten Blüten u. Früchten der Cactaceen gefunden; so enthält der Flügelkaktus (*Phyllocactus phyllanthoides* L. neben Rübenrotanthocyan noch einen l. gelben Farbstoff. Der wollige Schneeball (*V. lantana* L.) besitzt ungiftige, schwarze Beeren; ihr Farbstoff ist in h. W. und in salzsaurem Amylalkohol rötlichbraun l., fast unl. in Methyl- und Äthylalkohol unl. in Ä., Chlt. u.  $CS_2$ . Weder  $NH_3$  u. Laugen, noch anorganische u. organische Säuren geben charakteristische Farbumschläge; nur konz.  $HNO_3$  bewirkt in der Hitze Verblässen und Gelbwerden des Farbstoffs.  $HgCl_2$ -Lsg. u. Na-Disulfidlg. entfärben nicht in der Hitze; Chlorkalklg. fällt in der Hitze braungelben Nd. der ein gelbes Filtrat gibt. Bleizuckerlg. erzeugt braunen Nd. mit farblosem Filtrat Sodalg. färbt die braunrote Farbstofflg. braungrün.  $NaHCO_3$ -Lsg. gibt mit der verd. hellbraunen Farbstofflg. Umschlag in Himmelblau, mit der konz. rotbrauner Lsg. in Blaugrün. Der Farbstoff der Beeren von *V. lantana* gehört somit weder zu den Anthocyanen, noch zu den Karotinfarbstoffen; charakteristisch ist für ihn sein Verhalten gegen Chlorkalk und Na-Disulfid, die in der Wärme fast alle natürlichen Farbstoffe völlig entfärben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 38. 364—65. 15/12. [17/9.] 1919. Wien.) RÜHLE.

**Ferdinand Kryz**, *Der eßbare Anteil einiger westindischer Obstsorten.* Auf je 100 g Gesamtfruchtgewicht mittelgroßer Avogatobirnen, Aguacate, vom Avogato baume (*Persea gratissima* Gaertn.) kamen im Mittel 17,88% Samen, 8,85% Fruchtschale und 73,27% eßbares Fruchtfleisch. Auf 100 g Fruchtgewicht des birnenförmigen Breiapfels vom Sapotillbaume (*Achras sapota* L.) kamen im Mittel 19,12 g Samenanteile, auf 100 g Fruchtgewicht des etwa apfelgroßen Zimtapfels vom schuppigen Flaschenbaume (*Anona squamosa* L.) 47,7 g eßbares Fruchtfleisch. Die Frucht des Chirimoyabaumes (*Anona cherimolia* Mill.) ist süßsauerlich u. dem Zimtapfel ähnlich aussehend. Vgl. hierzu CUTOLO, Staz. sperim. agrar. ital. 48. 889; C. 1916. I. 567. — Die Frucht von *Anona muricata* L., saure Sobbe genannt, wird 1—1,5 kg schwer; das Fruchtfleisch ist wenig wohlschmeckend, aber sehr saftreich, und es wird der ausgepreßte Saft als erfrischendes Getränk benutzt. D.<sup>15</sup> des Saftes fand Vf. zu 1,0651. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 38. 366—67. 15/12. [27/9.] 1919. Wien.) RÜHLE.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Carl Neuberg und Elsa Reinfurth, *Über den Chemismus der alkoholischen Gärung, zugleich Bemerkungen zur gleichnamigen Mitteilung von E. Zerner*. Die Mitteilung ZERNERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 325; C. 1920. I. 388) stimmen bzgl. der tatsächlichen Befunde bis in die Einzelheiten mit den früheren Mitteilungen der Vff. überein. Bzgl. der Auslegung bestehen zwei Differenzpunkte: 1. ZERNER lehnt die Beeinflussung der Ausbeute an Glycerin und Aldehyd durch die Dissoziation der Aldehyd-Bisulfitverb. ab und führt statt dessen einen Zeitfaktor ein. Es wird nun darauf verwiesen, daß gerade für den vorliegenden Fall die Abhängigkeit der Beständigkeit und Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes durch KERP (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 141 ff.; C. 1904. II. 56 ff.) eingehend nachgewiesen ist. — 2. Gegen die B. des Acetaldehyds aus Brenztraubensäure führt ZERNER das Ergebnis an, daß bei Ggw. der molekularen Sulfitmenge aus dem K-Salze der Brenztraubensäure keine  $\text{CO}_2$  entwickelt, also nach seiner Meinung diese Säure nicht vergoren wird. Die biochemische Rk. muß aber unter diesen Umständen nach der Gleichung:



verlaufen, kann mithin zu keiner Entw. von  $\text{CO}_2$  führen. ZERNER hat auch sonst in seiner Versuchsanordnung den sehr verwickelten Gleichgewichtsverhältnissen nicht Rechnung getragen. — Nebenbei werden einige experimentelle Ungenauigkeiten bemängelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 462—69. 13/3. [18/2.]) SPIEGEL.

Carl Neuberg und Marta Ehrlich, *Weiteres über die Beziehung der Aldehyde zur alkoholischen Gärung*. Die aktivierende Wrkg. der Aldehyde (vgl. NEUBERG, Biochem. Ztschr. 88. 145; C. 1918. II. 388) tritt besonders bei Vergärung von Traubenzucker und Mannose, etwas schwächer bei derjenigen von Fructose und Rohrzucker hervor, am deutlichsten bei zellfreier Gärung. Der Grund wird in den Vorgängen des Eiweißabbaus in der lebenden Zelle erblickt, durch den ständig ein Gemisch von  $\alpha$ -Ketosäuren entsteht, aus dem durch die Tätigkeit der Carboxylase ein gewisser Aldehydspiegel dauernd aufrecht erhalten wird, während in Hefemacerationssäften lediglich der im Augenblick der Saftbereitung zur Verfügung stehende Gehalt an carbonylhaltigen Aktivatoren in Betracht kommt. Immerhin ließ sich auch bei lebender Oberhefe unter Einhaltung bestimmter Verhältnisse zwischen der zu vergärenden Zuckermenge und der Hefemenge eine Steigerung bis zu 225% des n. Umsatzes durch aldehydische Katalysatoren erreichen.

Um festzustellen, ob der Stimulationseffekt wirklich allgemein der Aldehydgruppe zukomme, und welche Eigenschaften das mit ihr verbundene Radikal haben darf, ohne das Aktivierungsvermögen zum Erlöschen zu bringen, wurden die folgenden Aldehyde neu geprüft, bzw. zum Vergleich herangezogen: *Formaldehyd, Acetaldehyd, Önanthol, Octyl-, Decyl-, Undecyl-, Duodecyl-, Stearinaldehyd; Aminoacetaldehyd, d-Glucosamin; Glycerinaldehyd, d- u. l-Arabinose, l-Xylose, Rhamnose, d-Galaktose,  $\alpha$ -Glucoheptose, Milchzucker; Monochloracetaldehyd, Bromalhydrat, Butylchloralhydrat; Crotonaldehyd,  $\alpha,\beta$ -Hexylenaldehyd; Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, o-, m- u. p-Toluyaldehyd, o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, 2,4- u. 3,4-Dioxybenzaldehyd, o-, m- u. p-Chlorbenzaldehyd, m-Brombenzaldehyd, terephthalaldehydsäures Na, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol, Pelletierin* und von natürlichem Aldehydmaterial Birnen- und Äpfelsaft. Keiner der eigentlichen Aldehyde versagte. Stearinaldehyd wirkte unter Umständen stärker als Formaldehyd. Die Halogen- und Nitroaldehyde zeigten regelrechte Aktivierungskraft. Diese ist auch in typischer Weise beim 3,4-Dioxybenzaldehyd vorhanden, während sein Methyläther Vanillin bisher keinen Erfolg gab. Recht ausgesprochen ist der fördernde Einfluß des Hexylenaldehyds. Aminoacetaldehyd fiel

nicht aus dem Rahmen, während bei Glucosamin die Aktivatoreignung zurücktritt. Alle Aldosen, auch die für sich nicht vergärbaren, zeigten sich wirksam, Birnensaft, entsprechend seinem größeren Aldehydgehalt, wirksamer, als Äpfelsaft.

Unter Hinweis auf die große natürliche Verbreitung der Aldehyde wird die Ansicht ausgesprochen, daß ihre stimulierende Wrkg. sich nicht nur bei den in der Natur häufigen Vorgängen der Zuckerspaltung, sondern vielleicht in noch höherem Grade bei denen der Atmung geltend machen dürfte. — Da die Aktivierung beschleunigten Eintritt der Gärung bedeutet, der sonst eine Funktion der Temp. ist, kann man in diesem Aktivierungsmechanismus einen Vorgang sehen, durch den die Pflanzen sich bis zu gewissem Grade von der Temp. unabhängig machen. (Biochem. Ztschr. 101. 239—75. 20/2. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie, Chem. Abt.)

SPIEGEL.

**Carl Neuberg** und **Marta Ehrlich**, *Über die Beziehungen der phytochemisch reduzierbaren Substanzen zum Vorgange der alkoholischen Gärung und über die Natur der Aktivatorwirkung*. Es wird die Ansicht begründet, daß die aktivierende Wrkg. der Aldehyde (vgl. Biochem. Ztschr. 101. 239; vorst. Ref.) auf ihrer Fähigkeit beruhe, zu den entsprechenden Alkoholen reduziert zu werden und dadurch als H-Rezeptoren zu dienen. Wenn diese Auffassung berechtigt ist, müssen auch andere hydrierbare Verb. ähnliche stimulierende Wrkgg. beim Gärungsvorgange äußern. Wie von NEUBERG und LEWITE (Biochem. Ztschr. 91. 257; C. 1919. I. 174) und NEUBERG u. NORD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2237. 2248; C. 1920. I. 132) festgestellt wurde, sind auch Ketone und Diketone phytochemisch reduzierbar. Es wurde deshalb jetzt eine Reihe solcher Verb. auf Aktivierungsvermögen geprüft, u. zwar: *Methyläthyl-* u. *Methylpropylketon*, *Pinakolin*, *Methylhexyl-*, *Methylnonyl-*, *Diäthylketon*, *α-Dichloraceton*, *Methylheptenon*, *Mesityloxyd*, *Acetol*, *Dioxyaceton*, *Sorbose*, *Diacetyl*; *Phenylmethylketon*, *p-Methylacetophenon*, *Phenyläthylketon*, *Benzo-phenon*, *Benzil*; *Cylohexanon*, *Jonon*, *Menthon*, *d-* und *l-Carvon*, *Fenchon*, *Thujon*, *Pulegon*, *l-Campher*, *d-Campherchinon*, *Acridon*, *Furoin*. Die besten Wrkgg. wurden bei der letzten Gruppe beobachtet, auch Diacetyl zeigte beachtenswerte Wrkg.; von optischen Antipoden waren beide Formen wirksam. Die Wirkungsstärke der Aldehyde wurde nicht erreicht.

Von anderen Körperklassen, bei denen phytochemische Red. verwirklicht werden konnte, ist aktivierende Wrkg. für *Thioacetaldehyd* bereits früher (NEUBERG, Biochem. Ztschr. 88. 150. 164; C. 1918. II. 388) nachgewiesen. Der Nachweis erfolgt jetzt für *Nitrobenzol*, *o-Nitrotoluol*, *Nitromethan*, *Athyldisulfid*, *Cystin* und *Natriumhyposulfit*. Die im Verhältnis zu den aldehydischen Aktivatoren geringere Wrkg. steht im Einklange damit, daß jene schwerer biologisch reduziert werden.

Die neuen Ergebnisse sprechen wiederum gegen die Ansicht von Wo. OSTWALD (Biochem. Ztschr. 100. 286; C. 1920. I. 294) von der ausschlaggebenden Bedeutung physikalischer Änderungen für die Beschleunigungswrkg. In dieser Beziehung ist auch von Bedeutung der Nachweis, daß der Aktivator verbraucht wird. Wartet man nach Zusatz eines Aktivators zu einem Gäransatz 48—60 Stdn., innerhalb deren die beschleunigte Gärung vollständig abgelaufen ist, und setzt dann wieder gärwirksamen Saft und Zuckerlsg. hinzu, so macht sich keine Aktivierung mehr geltend, wohl aber bei neuem Zusatz von Aktivator.

Es sind auch Wrkgg. auf die Gärung bekannt, die nicht ohne weiteres mit der beschriebenen Rolle der CO-Gruppe und der anderen hydrierbaren Stoffe in Beziehung gebracht werden können. So die Wrkg. von *Methylenblau*, die eine indirekte, etwa durch B. von Aldehyd (vgl. HASSE, Biochem. Ztschr. 98. 159; C. 1920. I. 78), sein dürfte. Eine mittelbare Wrkg. war auch für die Aldehyde selbst denkbar, falls sie auch nur spurenweise einer Umwandlung nach CANNIZZARO unterlägen, u. deren Prodd. besonders gute Katalysatoren wären. Durch Prüfung einer Anzahl

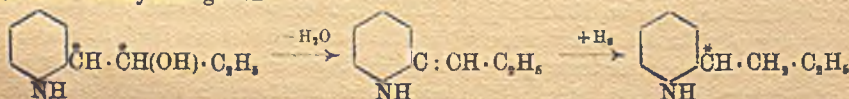
von *Alkoholen* und *Säuren*, die sich meist unwirksam zeigten, konnte diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Günstige Wrkg. hatten einige Substanzen, die den Kohlenhydraten nahe stehen, mehrwertige Alkohole, wie *Athylenglykol*, *Erythrit*, *Adonit*, *Sorbit*, *Dulcit* und *Mannit*. (Biochem. Ztschr. 101. 276—318. 20/2. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie, Chem. Abt.) SPIEGEL.

**Alfred Gehring**, *Die geschichtliche Entwicklung der Erforschung der Kohlen-säureassimilation*. Kurzer Überblick mit besonderer Berücksichtigung der älteren Arbeiten von PRIESTLEY bis SACHS und einem Hinweis auf die neueren Anschauungen über den Assimilationsvorgang. (Prometheus 31. 1—3. 4/10. 1919.) KEMPE.

**Edmund O. von Lippmann**, *Zuckerchemie*. Bericht über die wichtigsten im 1. Halbjahre 1919 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiet der reinen Zuckerchemie (Monosaccharide, Disaccharide, Tri- und Tetrasaccharide, Konstitution und Konfiguration der Zuckerarten, Entstehung der Zuckerarten in der Pflanze und physiologische Bedeutung der Zuckerarten). (Dtsch. Zuckerind. 44. 380—81. 8/8. 422 bis 424. 5/9. 438. 12/9. 449—50. 19/9. 460—61. 26/9. 1919.) BLOCH.

**N. A. Barbieri**, *Keimung und Bildung von Chlorophyll in einer abgeschlossenen, kohlendioxidfreien Atmosphäre*. Verss. an Samen von Triticum und Vicia und an weißen Bohnen ergaben bzgl. der ersten Vegetationsperiode, daß die Keimung oder der Beginn der Keimung von einer Entw. von CO<sub>2</sub> u. B. von Chlorophyll am Licht, von Chromophyll im Dunkeln begleitet ist. In reinem CO<sub>2</sub> findet keine Keimung statt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 658—61. Dezember. [6/11.] 1919.) RICHTER.

**Kurt Heß** und **Wilhelm Weltzien**, *Über die Fähigkeit der Pflanze, optische Antipoden aufzubauen*. Die Vff. erörtern unter Berücksichtigung der Alkaloide die Frage, ob in den Pflanzen der Aufbau u. der Abbau der Stoffwechselprod. durch Enzyme nur „asymmetrisch“ wie bei den Tieren stattfindet oder auch „symmetrisch“ erfolgen kann. Die Isolierung optisch inaktiver Pflanzenbasen mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom kann folgende Ursachen haben. 1. Während der Aufarbeitung erfolgt Racemisierung. 2. Während der Lebenstätigkeit tritt in der Pflanze Racemisierung ein. 3. Bei dem Alkaloidaufbau finden „symmetrisch“ verlaufende Prozesse entweder unter alleiniger Einw. von „symmetrischen“ Enzymen oder unter vollständigem oder teilweisem Ausschluß von Enzymen statt. Bei der teilweisen Beteiligung von Enzymen kann zunächst ein „asymmetrischer“ Aufbau bis zu einem Zwischenprod. erfolgen, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr besitzt und durch eine nachfolgende Rk., die ohne Einw. von Enzymen verläuft, wieder in eine Verb. mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom umgewandelt wird. Nach dieser Vorstellung läßt sich für das Coniin folgendes Bildungsschema aus dem Conhydrin geben:



Die unter 1. erwähnte Möglichkeit trifft wahrscheinlich für das inaktive Atropin zu, das aus dem linksdrehenden Hyoscyamin bei der Aufarbeitung entstehen dürfte. Die Punicaceenalkaloide Pelletierin, Isopelletierin und Methylisopelletierin finden sich in der Pflanze oder Droge in optisch-inaktivem Zustande. *d-Coniin* und *d-Methylconin* werden, wie die Vff. feststellen, weder beim Erhitzen mit Alkalien, noch bei mehrtägigem Erhitzen mit konz. Salzsäure racemisiert. Bei der Isolierung dieser Basen aus dem Pflanzenmaterial erfolgt keine Racemisierung; die d- und l-Formen beider Alkaloide kommen zusammen in der Pflanze vor. Bei der Widerstandsfähigkeit der Alkaloide gegen racemisierende Einflüsse kann in der Pflanze eine teilweise Racemisierung kaum erfolgen, demnach ist unter der Voraussetzung,

daß die Pflanze nicht über noch unbekannte Racemisierungsmittel verfügt, die unter 2. erörterte Möglichkeit auszuschließen. Die B. von Racemmaterial im „asymmetrischen“ Aufbau kann bei allen Coniumalkaloiden nach der unter 3. erörterten Möglichkeit erfolgen, nach der als Zwischenprod. ein ungesättigtes Derivat ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom anzunehmen ist. Das Scopolin kommt in der Pflanze als Racemverb. vor; da ferner nach Verss. von KING die aktive (l-)Form der Racemisierung nur schwer zugänglich ist, so sind die Möglichkeiten 1. und 2. ausgeschlossen. Man muß für die B. der beiden Antipoden in der Pflanze unter der Wrkg. „symmetrischer“ Enzyme einen „symmetrischen“ Aufbau annehmen. Die Vf. ziehen aus ihren Betrachtungen den Schluß, daß ein prinzipieller Unterschied in der Arbeitsweise im Tier- u. Pflanzenorganismus besteht, indem ersterer nur „asymmetrisch“ auf- und abbaut und daher „asymmetrische“ Enzyme voraussetzt, letzterer aber auch „symmetrisch“ aufbauen kann, also über „symmetrische“ Enzyme verfügen muß. — *Hydrochlorid des d-Coniins*.  $[\alpha]^{20}_{\text{Gasglühlicht}} = +0,10^{\circ}$  (0,1162 g Substanz in 1,483 g W.);  $[\alpha]^{15}_{\text{Gasglühlicht}} = +0,31^{\circ}$  (0,5528 g Substanz in 1,4268 g W.). — *d-Coniin* wird bei 104-stdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf ca. 200° nicht racemisiert. — *Hydrochlorid des d-Methylconiins*.  $[\alpha]_{\text{Gasglühlicht}} = +28,52^{\circ}$  (in etwa 10%/ig. wss. Lsg.). — *d-Methylconiin* wird bei 120-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 200°, beim Erhitzen mit Na-Äthylatlg. oder mit alkoh. Natronlauge auf 200°, sowie beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht racemisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 119—29. 14/2. 1920. [15/12. 1919.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

**Hans Heller**, *Die Giftwirkung des Leuchtgases auf Pflanzen*. Bericht über die Arbeiten von WEHMER (Ztschr. f. angew. Ch. 31. 205; C. 1919. I. 237). (Prometheus 31. 125—27. 17/1.)

KEMPE.

**E. Harde und A. Hauser**, *Fisch als Mittel für Nährböden*. Aus Gründen größerer Billigkeit wurde an Stelle von Fleisch Fisch (Weißlinge) zur Herstellung von Nährböden verwandt. Verschiedene Aerobier und Anaerobier wuchsen auf dem Fischnährboden sehr gut. (C. r. soc. de biologie 82. 1259—60. 6/12.\* 1919.)

ARON.

**E. Harde und A. Hauser**, *Die Nährböden mit Fischfleisch für die Erzeugung von Tetanustoxin*. Der früher (C. r. soc. de biologie 82. 1259; vorst. Ref.) beschriebene Nährboden lieferte ein Toxin von geringerer Wirksamkeit als Fleischwasserpeptonnährboden. Vf. erwarten, daß durch Gewöhnung des Tetanusstammes an den neuen Nährboden die Giftproduktion steigen wird. (C. r. soc. de biologie 82. 1304—5. 13/12.\* 1919.)

SPIEGEL.

**E. Wollman**, *Bacterium Coli als Indicator der Proteolyse*. Um festzustellen, ob ein eiweißhaltiger Nährboden von irgend einem Bacterium unter Proteolyse angegriffen wird, kann man auf diesen Nährboden Coli impfen. Ist das Eiweiß nicht angegriffen, so wächst Coli wohl, bildet aber kein Indol. Sind Eiweißabbau-prodd. vorhanden, so bildet Coli Indol, das mit Hilfe von EHLICH'S Reagens nachgewiesen wird. (C. r. soc. de biologie 82. 1263—64. 6/12.\* 1919. PASTEUR-Institut.)

ARON.

**A. Guilliermond und G. Péju**, *Über einen neuen Pilz, welcher Eigenschaften hat, die zwischen denen der Hefen und der Endomyces stehen*. Unter dem Namen Debaryomyces Klöckeri wird eine Hefe beschrieben, welche als Übergangsform zwischen den Saccharomyces und den Endomyces betrachtet werden kann. Sie ähnelt in dieser Beziehung dem von KLÖCKER beschriebenen Endomyces javanensis. (C. r. soc. de biologie 82. 1343—46. 20/12.\* 1919.)

ARON.

**J. Jacobson**, *Benzylalkohol bei der experimentellen Tuberkulose (in vitro)*. Der Benzylalkohol übt auf Tuberkelbacillenkulturen eine auflösende Wrkg. aus, entzieht ihnen etwa 75—80% ihres Gewichtes und entfärbt sie teilweise. Nach Einw.

des Benzylalkohols werden die Tuberkelbacillen weniger färbbar durch Carbofuchsin (1:100). Benzylalkohol verflüssigt den Auswurf; in Mengen von 0,02 g tuberkulösen Meerschweinchen subcutan injiziert, ruft er innerhalb von 10 Tagen keine lokale oder allgemeine Rk. hervor. (C. r. soc. de biologie 82. 1264—66. 6/12.\* 1919. Paris. Lab. f. therap. Forschung d. mediz. Fakult.) ARON.

**Julien Dumas**, *Verschiedene Eigenschaften von Bacillen, welche im Verlauf bacillärer Dysenterie beobachtet werden.* 41 Stämme, welche von Kranken mit dem Krankheitsbild der bacillären Dysenterie gezüchtet wurden, erwiesen sich als unbewegliche gramnegative Coccobacillen. Sie können aber auf Grund kultureller Eigenschaften und biologischer Rkk. in 4 Gruppen geteilt werden: 1. Entfärbt Neutralrotgelatine, läßt Bleiacetatgelatine unverändert. — 2. Schwärzt Bleiacetatgelatine, verändert Neutralrotgelatine nicht. — 3. Färbt Neutralrotgelatine kanariengelb und schwärzt schnell Bleiacetatgelatine. — 4. Verhält sich ebenso, hat aber andere Wrkg. auf Kohlenhydrate. (C. r. soc. de biologie 82. 1346—48. 20/12.\* 1919.) ARON.

**J. Basset**, *Typhusfieber des Pferdes und infektiöse Anämie.* Die beiden genannten Krankheiten sind nicht identisch, sondern vollkommen verschieden, im Gegensatz zum „Typhusfieber“ ist die infektiöse Anämie eine ausgesprochen chronische Krankheit. (C. r. soc. de biologie 82. 1262—63. 6/12.\* 1919.) ARON.

**L. Musso**, *Chemische Untersuchung der Kulturen des Kryptococcus von Rivolta.* Der genannte Pilz, welcher als Erreger einer parasitären Lymphangitis betrachtet wird, vermag zuckerhaltige Fll., selbst wenn er auf ihnen wächst, nicht zu spalten; B. von A. oder Säure ließ sich nicht nachweisen. Die Mono- und Disaccharide, welche der Pilz verbraucht, werden zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxydiert und als solche ausgeschieden. Zum Wachstum vermag der Pilz am besten Monosaccharide und von ihnen wiederum Glucose zu benutzen; Maltose und Lactose werden nicht, Rohrzucker nur in geringem Maße verwertet. Pepton wird verwertet und z. T. in  $\text{NH}_3$  verwandelt. Die Kulturen enthalten 17—19% Trockensubstanz, davon 3—4% Fett und 14—16% Cellulose. (C. r. soc. de biologie 82. 1271—73. 6/12.\* 1919. Algier, PASTEUR-Inst.) ARON.

### 3. Tierchemie.

**A. Gautier**, *Über das normale Arsen der lebenden Gewebe und die Spuren Jod, die sich in der Luft und im Wasser finden. Einige notwendige Berichtigungen.* Vf. hält nach erneuten Verss. seine Angaben über das V. von Arsen in normalen tierischen Geweben und über seine Lokalisation insbesondere in Geweben ektodermen Ursprungs (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 929. 130. 284; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 867; C. 1900. I. 210. 675. 1903. II. 850) aufrecht, weist aber darauf hin, daß bei der üblichen Methode der Veraschung der Gewebe mit Salpeterschwefelsäure mit nachfolgender Fällung des As mit  $\text{H}_2\text{S}$  die Werte durch einen meist nicht beachteten *Arsenwasserstoffgehalt* des letzteren leicht zu hoch ausfallen können. Eine gute Methode zur Best. von As, das in Form von Kakydylaten, Arrhenal, Arsenobenzol usw. in den Organismus eingeführt worden ist, kennt Vf. nicht. — Bei einer Unters. des Jodgehaltes des Meerwassers im Mitteländischen Meer und im Atlantischen Ozean in variablen Tiefen bis zu 4000 m konnten die früher gefundenen Werte (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 643. 1069. 1196. 129. 9; C. 99. I. 915. 1233) nicht wieder erhalten werden; gel. Jod fehlte in mehreren Fällen ganz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 261—62. 2/2. [26/1.\*]) RICHTER.

**S. Fränkel**, *Über Lipoide.* XVII. Mitteilung. **S. Fränkel** und **F. Kafka**, *Über den Dilignoceryl-N-diglykosaminmonophosphorsäureester, ein neues Diamino-*

*monophosphatid aus Gehirn.* (XVI. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. 46. 253; C. 1913. I. 35.) Die neue Substanz wurde an Stelle des erwarteten Myelins (TRUDICHUM) erhalten, als das nach Extraktion von bei niedriger Temp. getrocknetem Gehirn mit Aceton (Befreiung von Cholesterin) durch P.-Ae. gewonnene Extrakt mit absol. A. aufgenommen (Trennung von Kephalin) u. mit schwach ammoniakalischer, alkoh. Bleiacetatlg. so lange versetzt wurde, als noch ein Nd. ausfiel. Die erhaltene Pb-Verb. löste sich zum Unterschiede von Myelinblei glatt in Ä., auch der Hauptmenge nach, nach genügender Reinigung vollständig, in Bzl. Sie entsprach nach wiederholter Umfällung der Zus.  $C_{80}H_{111}O_{14}N_3, PPb_3$  mit Zers. bei 305–308°. In alkoh. Suspension mit  $H_2S$  zerlegt, lieferte sie die Säure  $C_{80}H_{117}O_{14}N_3P$ , F. 190°, nur in Bzl. in der Kälte wl., der die Konstitution der in der Überschrift genannten Verb. zu erteilen ist. Bei saurer Hydrolyse liefert sie Lignocerinsäure, Glykosamin und Phosphorsäure. Da freie Aminogruppen nicht nachgewiesen werden können, dürften die Lignocerinsäureester am N des Glykosamins haften. Die beiden Glykosaminreste dürften, da FEHLINGSche Lsg. durch die Substanz nicht reduziert wird, miteinander, etwa nach dem Typus des Rohrzuckers, verbunden und die so entstandene Biase mit Phosphorsäure verestert sein. Die PETTENKOFERSche Oleocholidrk. u. die BAYERSche  $KMnO_4$ -Rk. sind negativ. Die Phosphorsäure ist nach dem Ergebnis der Titration mit Lauge nur mittels eines OH verestert. (Biochem. Ztschr. 101. 159–71. 20/2. 1920. [21/9. 1919.])

SPIEGEL.

F. Flury, *Über die Bedeutung der Ameisensäure als natürlich vorkommendes Gift.* Von einer sehr großen Anzahl von Insekten wird behauptet, daß sie Ameisensäure enthielten, und daß diese Substanz das wirksame Gift sei. Hierher gehören nicht nur Ameisen, Bienen, Wespen oder Hummeln, sondern auch Stechmücken, Fliegen, Raupen, Käfer und alle Arten von Ungeziefer. An Hand von Illustrationen wird der Wehrapp. von Ameisen besprochen. Zwar ist das *Gift der Ameise* zweifellos Ameisensäure, aber die schweren Vergiftungserscheinungen, die speziell durch die tropischen Ameisenarten hervorgerufen werden, lassen daran zweifeln, daß ausschließlich die Ameisensäure die Ursache der Wrkg. ist. In der Tat erhielt Vf. nach Verdunsten des klaren, stark sauren Inhalts der Giftblasen einen amorphen, stickstoffhaltigen Rückstand, der noch schwache Reizwrkg. an Schleimbäuten entfaltet. Die Substanz gibt die bekannten Eiweißreaktionen und besitzt kolloidale Eigenschaften. A. erzeugt in den Sekreten der verschiedenen Ameisen Fällungen von verschiedener chemischer Eigenschaft und Wrkg. Neben aromatischen Substanzen und nicht flüchtigen Stoffen finden sich in der Regel geringe Mengen von in W. unl. fettähnlichen Substanzen, außerdem Phosphorsäure und Mineralstoffe. Im *Bienengift* ist die Ameisensäure nur in sehr geringen Mengen enthalten. Nach LANGER ist die intensiv entzündungserregende Wrkg. auf eine spezifische Substanz, und zwar eine Base, zurückzuführen. Vf. hat gefunden, daß die LANGERSche Base keine einheitliche Verb. ist, sondern daß sie ein Komplex aus einer Base (Tryptophan), aus Lecithin u. dem eigentlichen wirksamen Bestandteil, einer stickstofffreien Verb. vom Charakter einer Säure, bezw. eines Säureanhydrids, ist, die in ihren Eigenschaften und Wrkgg. an Saponinsubstanzen, bezw. an Cantharidin erinnert. Wenige mg der Substanz sind für einen Hund oder ein Kaninchen bei Einspritzung ins Blut tödlich. Das Blut zeigt charakteristische Veränderungen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß zwischen den Giftsekreten der Biene u. der Ameisen weitgehende chemische Analogien bestehen. Auch die *Raupen* sollen Ameisensäure enthalten. Die Raupenhaare erzeugen an feuchten Stellen der Körperhaut Jucken, Schwellungen und heftige Entzündungserscheinungen, ferner reizen sie stark die Schleimbäute. WILL hat in den Haaren vieler Raupen Ameisensäure „auf das bestimmteste“ nachgewiesen, aber schon GOOSEN hat darauf hingewiesen, daß die Ameisensäure allein zur Erklärung der schweren Hautentzündungen nicht ausreicht.

Vf. führt die Wrkgg. auf gewisse andere chemische Verbb. zurück, die neben der nur in außerordentlich geringen Mengen vorhandenen Ameisensäure im Raupengift enthalten sind. Sie sind chemisch nicht mit dem Cantharidin identisch, müssen aber in pharmakologischer Hinsicht dieser Substanz angereicht werden.

Auch das *Gift der Nesseln* soll hauptsächlich Ameisensäure enthalten. Diese Anschauung ist bei den Nesseltieren, wie z. B. den „Polypen“, Quallen und See-rosen von RICHET und PORTIER widerlegt worden. Das Gift der Nesseltiere oder *Cnidarien* besteht vielmehr nicht ausschließlich aus Ameisensäure, sondern enthält eine Reihe von verschiedenen stark wirksamen Giften, die als Thalassin, Congestin und Hypnotoxin bezeichnet worden sind. Nach Vf. ist das krystallisierte *Thalassin* keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von unwirksamen Aminosäuren, die mit der wirksamen Substanz, einem leicht adsorbierbaren Stoff von kolloidalen Eigenschaften, verunreinigt sind. — *Congestin* ist ein eiweißartiges Gift, das Hunde schon in Dosen von wenigen mg unter schweren Vergiftungserscheinungen tötet. Das *Thalassin* erzeugt schon mit 0,01 mg pro kg Körpergewicht bei Hunden heftiges Jucken, Nesselsucht u. Hautschwellungen. — *Hypnotoxin* bewirkt Somnolenz und Respirationslähmung.

Die Brennessel enthält zwar sehr geringe Mengen Ameisensäure, aber HABERLANDT hat bewiesen, daß sie nur eine ganz untergeordnete Bedeutung haben kann. Nach HABERLANDT soll das Gift eine in Zellsaft gelöste, nicht flüchtige Substanz sein, die in ihren Eigenschaften den Enzymen nahe steht; Vf. fand, daß die Nesselwrkg. beim Erhitzen fast völlig verschwindet, und die Hauptmenge der wirksamen Substanz anscheinend mit Eiweiß niedergeschlagen wird. Das Gift verhält sich darin wie ein Enzym, ist aber nicht eiweißähnlich, sondern stickstofffrei u. scheint in naher Beziehung zu den Harzsäuren zu stehen. Die wirksame Substanz ist J. in organischen Lösungsmitteln und gibt die STORCH-MORAWSKISCHE Farbenreaktion der Harze. Das *Brennesselgift* steht den im Pflanzenreich so häufig vorkommenden hautreizenden Harzen nahe. — In der *Juckbohne* soll nach VOGEL Ameisensäure enthalten sein; Vf. zweifelt nicht daran, daß sie auch hier nicht das juckenerregende Prinzip ist. KOBERT hat in den „Ameiseneiern“ ein Ferment nachgewiesen, das er „Formyzim“ nennt, und das aus Kohlenhydraten Ameisensäure bildet. Vf. fand, daß auch bei den Gärungsprozessen der Eingeweidewürmer (Taenien, Ascariden, Oxyuren) geringe Mengen Ameisensäure entstehen, hält aber auch hier diese nicht für ausschlaggebend für die giftigen Wrkgg.

Nachdem das Bienengift, obgleich es kein Toxalbumin ist, Immunität erzeugt, glaubt Vf., daß seine genaue Unters. dazu beitragen wird, Klarheit in das Problem der Immunisierung gegen eiweißfreie Gifte zu bringen. Er erinnert daran, daß die Unterss. des Giftes der Nesseltiere der Ausgangspunkt für die Lehre von der Anaphylaxie geworden sind.

In der anschließenden Erörterung teilt Heffter mit, daß er selbst bei Verarbeitung mehrerer kg Brennesselblätter keine Ameisensäure nachweisen konnte, daß dagegen eine wss. Maceration der Brennhaare, intracutan eingebracht, starke Reizerscheinungen beim Menschen, nicht aber beim Kaninchen hervorriefen. — A. HASE vermutet, daß die Giftsekrete der Bienen u. Ameisen chemisch verwandt sind den Sekreten der sexualen Anhangsdrüsen der funktionsfähigen Weibchen. — Die eigenartigen Pigmentierungen nach Kleiderlausstichen weisen darauf hin, daß es sich nicht um Ameisensäurewrkg. handelt. — E. ROST bemerkt, daß die verhältnismäßig geringe Giftigkeit der Ameisensäure dazu geführt hat, daß diese als Konservierungsmittel, als intramuskulär einzuspritzendes Mittel gegen Stoffwechselkrankheiten, in Form von ameisen-saurem Natrium anstatt Kochsalz bei kochsalz-ärmer Diät Verwendung gefunden hat. — ESCHBAUM hält es für besser, die ameisen-sauren Salze, als körperfremd, dem Körper fernzuhalten.



Im Schlußwort teilt Flury mit, daß man beim Destillieren von Brennesseln mit Wasserdampf nur dann Ameisensäure erhält, falls man vorher Weinsäure oder Phosphorsäure zum Neutralisieren des alkal. reagierenden Protoplasmas zugefügt hat. — Brennesselgift wirkt so gut wie gar nicht auf Tierhaut, reizt etwas die Augenbindehaut. — Die Brennesselspezialitäten enthalten nur sehr geringe Mengen wirksame Substanz; ihre etwaige Heilwrkg. verdanken sie dem A. oder anderen Zusätzen. — In der antiseptischen Wrkg. ist die freie Ameisensäure überlegen, bei unverletzter Haut ist eine Giftwrkg. bei den in Betracht kommenden Verdünnungen kaum zu befürchten. Bei offenen Wunden dagegen wäre eine resorptive Wrkg. möglich. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 29. 650—73. Jan. 1920. [4/12.\* 1919.] Berlin-Dahlem.)

BACHSTEZ.

J. Cotte, *Gehalt gewisser Mylabrisarten an Cantharidin*. Vf. fand mittels der wenig geeigneten, wahrscheinlich zu erheblichen Verlusten führenden Methode des Arzneibuches in *Mylabris quadripunctata* 9,20‰ u. in *Mylabris variabilis* 19,28‰ der Trockensubstanz an Cantharidin, so daß diese französischen Arten immerhin Beachtung verdienen. (C. r. soc. de biologie 83. 106—8. 31/1. [20/1.\*].) SPIEGEL.

Maurice Arthus, *Gift der Daboia und Organextrakte*. Das Gift der Daboia (*Vipera Russellii*) ist ein koagulierendes Gift. Bei intravenöser Injektion (Kaninchen) verursacht es eine fast augenblicklich tödlich wirkende allgemeine Blutgerinnung; aus den Gefäßen entnommenes Blut wird durch Zusatz des Giftes in seiner Gerinnung beschleunigt. Das Gift enthält kein Thrombin, denn es vermag Fibrinogen legg. nicht zum Gerinnen zu bringen; es enthält kein Prothrombin, das durch Ca-Salze in Thrombin verwandelt wird, es begünstigt auch nicht die Wrkg. des Thrombins auf das Fibrinogen. Das Gift der Daboia beschleunigt aber die Umwandlung des Prothrombins in Thrombin im entkalkten Pferdeblutserum; denn die Koagulation mit Oxalat, Citrat oder Fluorid versetzten Plasmas durch  $CaCl_2$  wird bei Anwesenheit des Giftes beschleunigt. — Organextrakte verhalten sich genau so wie das Gift in vivo und in vitro. Man kann diese Eigenschaft der Beschleunigung der Wiedergewinnung entkalkten Plasmas durch Organextrakte oder Daboïagift bei Demonstrationen mit Vorteil anwenden. (C. r. soc. de biologie 82. 1156 bis 1158. 15/11. 1919.\*)

ARON.

Maurice Arthus, *Antagonistische Wirkungen des Giftes der Daboia und des Giftes der Cobra auf die Gerinnung von Oxalat- und Citratplasma*. Während das Gift der Daboia koagulierend wirkt (vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1156; vorst. Ref.), wirkt das Gift der Cobra antikoagulierend. Wie aber Daboïagift nur beschleunigend wirkt und kein Thrombin enthält, so wirkt auch Cobragift nur verlangsamernd und enthält kein Antithrombin. Cobragift, Kaninchen intravenös injiziert, ruft Antithrombinbildung hervor. Dem Cobragift gleichartig wirken die Gifte von *Naja Haje*, *Naja bungarus* und *Bungarus coeruleus*. (C. r. soc. de biologie 82. 1158—60. 15/11.\* 1919.)

ARON.

#### 4. Tierphysiologie.

Max Rubner, *Der Nahrungstrieb des Menschen*. Aus statistischen u. experimentellen Ergebnissen werden Betrachtungen über die triebmäßige Befriedigung des Nahrungsbedürfnisses abgeleitet, in der bei einer gewissen durchschnittlichen Übereinstimmung bei den verschiedenen Völkern die aus Lebensweise, Tätigkeit usw. sich ergebenden Verhältnisse eine instinktive Berücksichtigung finden. Dabei fällt eine zum Teil recht weitgehende Überschreitung des experimentell ermittelten Eiweißminimums auf, für die Erklärungen gegeben werden. Schließlich wird die Frage gestreift, wie weit die Beschaffenheit des Körpers unbewußt zu einer Anregung der psychischen Sphäre nach bestimmten Richtungen, auch der Nahrungs-

wahl, Veranlassung gibt. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1920. 341—64. 4/3. [5/2.\*.]

SPIEGEL.

**G. Mouriquand und P. Michel**, *Beruhet der experimentelle Meerschweinchen-skorbut auf Obstipation?* MC COLLUM und FITZ haben die Behauptung aufgestellt, daß der experimentelle Skorbut beim Meerschweinchen auf die bei der skorbuterzeugenden Kost entstehende Obstipation zurückzuführen sei. Obwohl viele experimentelle Tatsachen und die Erfahrungen der Klinik beim Kinde gegen diese Vermutung sprechen, haben Vff. eine Reihe von Verff. angestellt. Meerschweinchen erhielten zu skorbuterzeugender Kost teils Abführmittel (Phenolphthalein, Petroleumöl), teils zur Umstimmung der Darmflora Milchzucker. Weder auf die eine, noch die andere Weise ließ sich das Entstehen des Skorbutus verhüten. Dieser ist auf einen Mangel zurückzuführen, nicht auf Obstipation. (C. r. soc. de biologie 83. 62—64. 24/1.\* Lyon, Lab. f. allg. Pathol. u. Therap.)

ARON.

**Hassan el Diwany**, *Die Darmresorption bei einigen hämatophagen Wirbellosen und die Hämoglobinernährung*. Histologische Unters. über die Darmresorption bei einigen blutsaugenden Wirbellosen, *Ixodes ricinus*, *Hirudo medicinalis* und *Hemiclepsis tessellata*, deren Mahlzeiten ebenso selten wie reichlich sind. Der Abbau des Hämoglobinemoleküls, führt zur B. von verwertbaren und resorbierbaren Prodd., unter denen Fett und Eisenverb. zu nennen sind. Hierbei wird nachgewiesen, daß die Darmzelle der Blutsauger auf Kosten des Eiweißes des Hämoglobins Fett zu bilden vermag, welches resorbiert wird. (C. r. soc. de biologie 82. 1282—83. 6/12.\* 1919. Lab. von Prof. PRENANT.)

ARON.

**W. Griesbach**, *Zur Kritik der Harnsäureausscheidung nach intravenöser Injektion von Harnsäure, mit und ohne Atophan*. (Vgl. GRIESBACH und SAMSON, Biochem. Ztschr. 94. 277; C. 1919. III. 236.) In Bestätigung der Angaben von BASS (Zentralblatt f. inn. Med. 34. 977) wurde schon kurze Zeit nach intravenöser Einfuhr von Harnsäure nur noch ein geringer Bruchteil davon im Blute gefunden. Die Absorption in den hypothetischen Harnsäuredepots des Körpers scheint unter Einfluß von Atophan etwas erschwert zu sein. In keinem Falle wurde die unter n. Bedingungen injizierte Menge auch nur annähernd quantitativ wieder ausgeschieden, während unter dem Einfluß von Atophan auch erheblich mehr ausgeschieden werden kann. Die Methodik der intravenösen Harnsäureinjektion kann nach diesen Ergebnissen, mit denen auch einzelne bereits vorliegende Angaben übereinstimmen, nicht benutzt werden, um das Fehlen einer Urikolyse zu beweisen. Auch über das Verhalten der Harnsäure im Blute nach der Injektion lassen sich auf diesem Wege eindeutige Ergebnisse nicht erhalten, da möglicherweise in den Werten außer präformierter und injizierter Harnsäure auch unter dem Einflusse der Injektion neugebildete enthalten sein kann. (Biochem. Ztschr. 101. 172—83. 20/2. 1920. [29/10. 1919.] Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ. Krankenh. St. Georg.)

SPIEGEL.

**L. Bull, A. Clerc und C. Pezzi**, *Störungen des Herzrhythmus beim Hunde, hervorgerufen durch Strontiumchlorid*. Hunden wurden 15—20 g  $SrCl_2$  pro kg Körpergewicht in 10% Lsg. intravenös injiziert. Rechtes Herzohr und rechter Ventrikel wurden mechanisch registriert und zu gleicher Zeit ein Elektrokardiogramm aufgenommen. Kurz nach der Injektion tritt für einige Minuten Tachykardie auf. Diese ist wahrscheinlich ventrikulär durch Extrasystolen bedingt. (C. r. soc. de biologie 82. 1340—43. 20/12.\* 1919. MAREY-Inst.)

ARON.

**Wendel**, *Ist Fuselöl giftig?* Höhere Fuselölgaben können unangenehme und nachteilige Folgen zeitigen. Der Beweis für die Schädlichkeit ganz geringer Spuren von Fuselöl, wie sie z. B. als Aromastoffe des Kornbranntweins in Betracht kommen, ist bisher nicht erbracht worden und wird auch nicht erbracht werden können. (Brennereiztg. 37. 8507. 2/3.)

RAMMSTEDT.

**J. Abelin**, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen*

*Amine*. II. Mitteilung. *Wirkung der proteinogenen Amine auf den Gaswechsel*. (I. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. 93. 128; C. 1919. I. 673.) Während subcutane Injektionen von *Isoamylamin* (als Chlorhydrat) ohne Einfluß auf den Gaswechsel blieben, bewirkten solche von *Phenyläthylamin* und *Tyramin* schon bei geringen Mengen an der Ratte eine Zunahme der Ausscheidung von  $\text{CO}_2$  u. des Verbrauches von  $\text{O}_2$ , auch des N-Umsatzes, womit häufig Anwachsen der Diurese u. vermehrte Abgabe von W. durch die Lunge einherging. Es findet dabei vermehrte Verbrennung von Kohlenhydraten statt, zuweilen in solchem Umfange, daß der Respirationskoeffizient in nüchternem Zustande stark erhöht wird, nicht selten sogar den Wert 1,0 erreicht. Die Erhöhung des Gaswechsels unter dem Einflusse der genannten Amine tritt allmählich auf und bleibt oft auch nach Aussetzen der Dargebung bestehen, ein Verhalten, das sich beispielsweise auch nach Fütterung mit Schilddrüsensubstanzen beobachten ließ. Da eine besonders charakteristische Wrkg. des Tyramins u. Phenyläthylamins die Erregung des sympathischen Nervensystems ist, bei Schilddrüsenwrkg. auch eine Veränderung des Nebennierenapp. angenommen wird, so ist an die Möglichkeit zu denken, daß die Beeinflussung des sympathischen Nervensystems auch die Erhöhung des gesamten Stoffwechsels verursacht. (Biochem. Ztschr. 101. 197—238. 20/2. 1920. [5/11. 1919.] Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**B. Thieulin und Bernard**, *Wirkung des elektrisch hergestellten kolloidalen Eisens auf die Viscosität des Blutes*. Durch das kolloidale Fe wird bei Tieren, deren Blutmenge durch einen Aderlaß qualitativ und quantitativ herabgesetzt, und bei denen dadurch die Viscosität des Blutes vermindert ist, die Wiederherstellung der normalen Viscosität beschleunigt. (C. r. soc. de biologie 82. 1278—80. 6/12.\* 1919.) ARON.

**D. Olmer**, *Einige hämatologische Untersuchungen bei frischen Vergiftungsfällen durch Yperit*. Das Gas „Yperit“ wirkt nicht nur auf Haut und Schleimhäute, sondern verhält sich, richtig ausgedrückt, wie ein allgemeines Gift. In den ersten Stdn. nach der Vergiftung findet sich eine starke Leukocytose mit Vermehrung der Polynucleären, welche aber am 2.—3. Tage rasch wieder absinkt; es stellt sich dann eine Leukämie mit mäßiger relativer Zunahme der Eosinophilen und Einkernigen ein. Die Zahl der roten Blutkörperchen nimmt ebenfalls in Anfang etwas zu, macht dann aber einer Abnahme und einem Absinken des Hämoglobingehalts Platz. (C. r. soc. de biologie 82. 1292—94. 6/12. [18/11.\* 1919.]) ARON.

**W. Völtz**, *Über Vergiftungen von Milchkühen durch Schlempe aus unentbitterten Lupinen*. Die Vergiftung äußerte sich folgendermaßen: mangelnde Freßlust, Kühe können nicht misten, Mastdarm ist bis zum After gefüllt, die Pansen sind ebenfalls gefüllt. Vf. macht besonders darauf aufmerksam, daß die in der landwirtschaftlichen Praxis verbreitete Ansicht, man könne Lupinen durch k. W. entbittern, irrig sei. Auch die keimfähigen Lupinenkörner geben ihre Alkaloide an k. W. nicht oder nur zu einem geringen Bruchteil ab. Vf. stellte durch Verss. fest, daß 3 Tage lang in fließendem W. gewässerte Lupinen noch mehr als  $\frac{3}{4}$  ihres ursprünglichen Alkaloidgehalts besaßen. Daß die Lupinenalkaloide auch durch Dämpfen, Einmischen u. Brennen nicht zerstört werden, beweist der vorliegende Vergiftungsfall. Die Lupinen können ohne Anwendung von Chemikalien nach den bewährten Verff. von KELLNER oder LÖHNERT, auf die Vf. hinweist, leicht entbittert werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 43. 47. 12/2.) RAMMSTEDT.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Ambard, André Mayer, Fr. Rathery und G. Schaeffer**, *Der Funktionszustand der Niere, verglichen mit ihrem histologischen Aussehen und ihrer chemischen Zusammensetzung*. Unter einer großen Zahl von Hunden wurden solche mit leich-

teren u. schwereren Nierenstörungen gefunden. Die Abnahme der Nierenfunktionsfähigkeit, die histologischen Veränderungen u. die Veränderungen in der chemischen Zus. des Nierengewebes scheinen Hand in Hand u. in gleichem Sinne zu verlaufen. (C. r. soc. de biologie 82. 1336—40. 20/12.\* 1919.) ARON.

**A. Bornstein und W. Griesbach**, *Über das Verhalten der Harnsäure im überlebenden Menschenblut*. I. Mitteilung. Beim Stehen von Blutproben im Brutschranke erfuhr der Gehalt an Harnsäure bald Zunahme, bald Abnahme, bald blieb er unverändert. Irgendeine Regelmäßigkeit dieses Verhaltens, etwa nach Vorliegen und Art von Krankheiten, ließ sich nicht feststellen. Beim Aufbewahren im Eisschrank oder nach vorherigem Inaktivieren des Blutes bei 56° blieben Veränderungen aus. Diese sind danach als Ergebnis zweier entgegengesetzt wirkender Prozesse aufzufassen, die wahrscheinlich fermentativer Natur sind. Sie gehen ausschließlich in den Blutkörperchen vor sich. (Biochem. Ztschr. 101. 184—96. 20/2. 1920. [29/10. 1919.] Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ.; Krankenhaus St. Georg, I. medicin. Abteil.) SPIEGEL.

**A. Grigaut, P. Brodin und Rouzaud**, *Erhöhung des Traubenzuckerspiegels im Gesamtblut während des Verlaufes akuter und chronischer Nierenentzündungen*. Bei akuten u. chronischen Nierenentzündungen fand sich in der Regel eine Hyperglykämie. Die Ursache dieser Hyperglykämie muß eine tiefgreifende Störung der Ausscheidung sein, deren Wesen sich aber noch nicht bestimmen läßt. (C. r. soc. de biologie 83. 53—55. 24/1.\* Lab. Prof. CHAUFFARD.) ARON.

**Charles Nicolle und E. Conseil**, *Die Giftigkeit des Blutes Masernkranker ist nicht bestreitbar*. In früheren Verss. war es den Vff. gelungen, durch Überimpfung des Blutes Masernkranker im frühesten Stadium fieberhafte Erkrankungen bei Affen und Kindern zu erzeugen, die sie für Masern halten. Wenn auch in einer Reihe anderer Verss. diese Übertragung durch Überimpfung von Blut Masernkranker mißlungen ist, muß an der Übertragbarkeit der Masern, der Giftigkeit des Blutes Masernkranker, festgehalten werden. (C. r. soc. de biologie 83. 56—58. 24/1.\* Tunis, Inst. PASTEUR.) ARON.

**André Chevallier**, *Experimentelle Untersuchungen über bestrahlte Leukocyten*. Einige ccm Blut wurden in einem halben ccm HAYEMscher Lsg. verd. und von dieser Lsg. die eine Hälfte bestrahlt, die andere Hälfte als Kontrolle benutzt. Sowohl unter der Einw. von Röntgenstrahlen (30 Holzknechteinheiten), als auch unter der Wrkg. von RaBr<sub>2</sub> wurden die Lymphocyten u. die Mononucleären fast vollständig zerstört, während die Polynucleären fast ganz unverändert blieben. (C. r. soc. de biologie 82. 1335—36. 20/12.\* 1919. Lyon, Med.-klin. Lab. u. biolog.-physik. Univ.-Lab.) ARON.

**W. Kopaczewski**, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Serums vom Gesichtspunkt der Bordet-Wassermannschen Reaktion betrachtet*. Dichte, Viscosität, Oberflächenspannung und spezifische Leitfähigkeit einer Reihe nach WASSERMANN positiv und einer Reihe negativ reagierender Sera wurde bestimmt. Es fand sich bei den positiv reagierenden Seris eine Vermehrung der Oberflächenspannung und eine Verminderung der Viscosität. (C. r. soc. de biologie 82. 1269—71. 6/12.\* 1919. Physiol. Inst. d. Sorbonne u. Inst. PASTEUR.) ARON.

**J. Basset, Monvoisin und Pincemin**, *Über den experimentellen Tetanus des Pferdes*. Beim Pferde gibt es keinen Tetanus des Splanchnicus. Subcutan injiziertes Tetanustoxin ebenso wie intraperitoneal einverleibtes wird von den Capillaren absorbiert und gelangt auf dem Blutwege zu den Nervenzentren. (C. r. soc. de biologie 82. 1261—62. 6/12.\* 1919.) ARON.