

# Chemisches Zentralblatt.

1920 Band I.

Nr. 18.

5. Mai.

(Wiss. Tell.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

S. M. Jørgensen, *Die Entwicklungsgeschichte des chemischen Säurebegriffes bis 1830. Nachgelassenes Manuskript, herausgegeben von Ore Jørgensen und S. P. L. Sørensen.* Vf. berichtet ausführlich über die Kenntnis der wichtigsten Säuren seit den Zeiten der altindischen Kultur u. über die Aufstellung u. Entwicklung des Säurebegriffes bis auf GAY-LUSSAC und BERZELIUS. (Kong. Danske Vid. Selsk. Skrifter, nat. og mat. Afd. 8. Reihe II. 1. 109 Seiten. 1916. Kopenhagen.) GÜNTHER.

Charles L. Parsons, *Chemische Nomenklatur und Rechtschreibung.* Anknüpfend an die Abhandlung von NEGRU (Chem. Metallurg. Engineering 21. 353; C. 1920. II. 182) werden einige Bemerkungen über die chemische Nomenklatur und Rechtschreibung gemacht. (Chem. Metallurg. Engineering 21. 544. 29/10.—5/11. 1919.) DITZ.

J. S. Negru, *Chemische Nomenklatur und Rechtschreibung.* Erwiderung auf die Ausführungen von CH. L. PARSONS. (Chem. Metallurg. Engineering 21. 544; vorst. Ref.) (Chem. Metallurg. Engineering 21. 544—45. 29/10.—5/11. 1919.) DITZ.

Oliver Lodge, *Bemerkung über eine mögliche Struktur des Äthers.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 37; C. 1919. III. 405.) Der Äther sollte Unstetigkeiten von einer Größenordnung von  $10^{-80}$  bis  $10^{-83}$  cm enthalten und Energien von  $10^{80}$  oder  $10^{83}$  Erg per ccm. Die Gravitationsstörungen bilden neben den elektrischen und magnetischen nur einen unbedeutenden Teil. Bei einem experimentellen Nachweis des Äthers würde es sich darum handeln, elektrische und magnetische Kräfte voneinander zu trennen und Störungen im Äther dauernder zu machen als die uns zugänglichen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit vom Ort der Erzeugung fortpflanzen. (Philos. Magazine [6] 39. 170—74. Februar.) BYK.

Ernst Dummer, *Diffusion organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln und Prüfung der Stokeschen Formel.* Vf. bestimmte nach der Methode von SCHUEMEISTER (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien II. 79. 603) die Diffusionskonstanten von Nitromethan in Nitrobenzol, Äthylbenzoat, Methylalkohol, von Äthylacetat in Methylalkohol, Benzotrichlorid, Nitrobenzol, Äthylbenzoat, von Nitrobenzol in Aceton, Äthylbenzoat, Äthylacetat, Methylalkohol, von Nitromethan in Methylalkohol, von Benzotrichlorid in Äthylbenzoat, Äthylacetat, von Aceton in Nitrobenzol, Methylalkohol, Äthylbenzoat, von Äthylbenzoat in Nitrobenzol, Methylalkohol, Benzotrichlorid, Aceton, Äthylacetat bei Temp. in der Nähe der Zimmertemp. Die Analyse der Lsgg. geschah durch Best. der Brechungsindices bei  $20^{\circ}$ , zu welchem Zwecke die Brechungsindices der oben genannten Lösungsmittel und der 10%ig. (teilweise auch 20%ig.) Lsgg. genau bestimmt wurden. Ferner wurden auch die Viscosität von Aceton, Äthylacetat, Äthylbenzoat, Nitrobenzol, Benzotrichlorid, Methylalkohol bei Temp. in der Nähe der Zimmertemp. neu bestimmt.

Die aus dem Untersuchungsmaterial berechneten Molekülradien fallen verschieden groß aus, je nach dem Mol. Gew. der diffundierenden Substanz und dem Lösungsmittel. Gewisse Regelmäßigkeiten scheinen sich zwar zu ergeben: Der Radius einer Substanz mit bestimmtem Mol.-Gew. wächst scheinbar, je kleiner das Mol.-Gew. des Lösungsmittels ist (ausgenommen bei der Diffusion von Äthylbenzoat, bzw. Nitrobenzol in Methylalkohol). Nach der vorliegenden Unters. darf aber die Anwendung der Formel von STOKES und EINSTEIN auf molekulares Gebiet nur



mit sehr großer Vorsicht ausgeführt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 109. 31—51. 11/12. [2,7.] 1919. Freiburg i. B., Physik. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

**P. Boedke**, *Versuch zur Erweiterung der Planckschen Theorie der verdünnten Lösungen*. Nach PLANCK (Lehrbuch der Thermodynamik, 3. Auflage, Leipzig 1911, § 252) ist die Auswertung der Reihenentwicklungen der thermodynamischen Funktionen ein gangbarer Weg, um zu einer rationalen thermodynamischen Theorie von Lsgg. beliebiger Konz. zu gelangen. JAHN hat (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 257; C. 1902. II. 623) in diesem Sinne die Glieder zweiter Ordnung in den Reihenentwicklungen berücksichtigt. Doch ergeben die JAHNSchen Ansätze auch qualitativ keine Übereinstimmung mit der Erfahrung, sofern sie keine kritischen Lösungspunkte voraussehen lassen. Vf. verbessert die Theorie nunmehr nicht durch Berücksichtigung der Glieder der dritten Ordnung, was systematisch am nächsten liegen würde, sondern durch einen zweckmäßigen Wechsel in der unabhängigen Veränderlichen der thermodynamischen Funktionen. Es werden dann die Gleichgewichtsbedingungen für ein binäres Gemisch entwickelt u. zur Konstruktion eines Isothermensystems benutzt, das in der Tat einen kritischen Lösungspunkt zeigt. Durch Ableitung eines allgemeinen Satzes über die Sättigungsgleichung werden die Erscheinungen der Sättigung und der kritischen Löslichkeit in direkte Beziehung zu den Gasgesetzen gebracht. Die Theorie vermag die Sättigungsercheinungen in dem Zweiphasensystem Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol darzustellen. Die Ansätze des Vfs. sind molare, die von kinetischen Vorstellungen absehen. (Ann. der Physik [4] 61. 334—52. 22/2. 1920. [26/7. 1919.] Neukölln.) BYK.

**A. L. Feild**, *Atomstruktur der Metalle in fester Lösung*. Die Ausführungen des Vfs. betreffen den spezifischen elektrischen Widerstand von *Legierungen* und allgemeine Betrachtungen über die Härte und die Elektronentheorie. Das Härten von reinen Metallen, sowie die Erhöhung der Härte von festen Lsgg. gegenüber jener der Komponenten wird auf die Ggw. von amorphem, festem Metall zurückgeführt, das durch die plötzliche Abkühlung einer gewissen Menge des fl. Metalls entsteht. Es wird die Notwendigkeit betont, genauere Daten über den elektrischen Widerstand des fl. Zustandes jener Metalle zu erlangen, welche imstande sind, feste Lsgg. zu bilden, sowie auch über den elektrischen Widerstand ihrer verschiedenen Legierungen. Besonders bei den Metallen Fe, Mn, Cr, V, Ti u. Si würden experimentelle Bestst. des spezifischen Widerstandes im fl. Zustande von großer Wichtigkeit für die Metallurgie und Metallographie des Eisens und Stahl sein. (Chem. Metallurg. Engineering 21. 566—70. 29/10.—5/11. 1919.) DITZ.

**Samuel Clement Bradford**, *Adsorptionsschichtung in Gelen*. III. (II. vgl. Biochemical Journ. 11. 14; C. 1917. II. 211.) Nach eingehender Erörterung der bisherigen Diskussion über die Übersättigungstheorie und die Adsorptionstheorie der Schichtenbildung führt Vf. weitere Beobachtungen an, die zusammen mit den früheren die Adsorptionstheorie stützen. (Biochemical Journ. 14. 29—41. 1 Tafel. Febr. 1920. [11/9. 1919].) SPIEGEL.

**B. Gans**, *Die Trägheitsmomente der Magnetonen*. In einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] 49. 149) hat Vf. eine Formel für die spezifische Suszeptibilität diamagnetischer Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temp. und der Feldstärke abgeleitet. Diese Beziehung vereinfacht sich auf Grund experimenteller Unterss. von **Isnardi**, welche zeigten, daß die Suszeptibilität tatsächlich nicht vom Feld abhängig ist, woraus man nach der Theorie des Vfs. den Schluß ziehen kann, daß die drei Hauptträgheitsmomente der Magnetonen einander gleich sind. Dann läßt sich das Trägheitsmoment aus der Atomsuszeptibilität berechnen. Diese Rechnung wird in absol. M. durchgeführt für Be, B, C (Diamant), Si, P, S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Sr, Zr, Ag, Cd, In, Sn (Grauzinn), Sb, Te, J, Cs, Au, Hg, Tl, Pb, Bi. Fast alle Trägheitsmomente sind von der gleichen Größenordnung ( $10^{-48}$  g·qcm).



Die Trägheitsmomente paramagnetischer Magnetonen sind wesentlich größer, so für Pt  $67,7 \cdot 10^{-40}$  für wasserfreies Mangansulfat  $12,4 \cdot 10^{-40}$ . (Ann. der Physik [4] 61. 396—97. 22/2. 1920. [1/3. 1917.] La Plata, Instituto de Fisica.) BYK.

Ingo W. D. Haackh, *Eine Tabelle der radioaktiven Elemente, die ihre Struktur zum Ausdruck bringt*. Das Umwandlungsschema wird so geschrieben, daß die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Umwandlungen klar voneinander geschieden werden und der Mehr- oder Mindergehalt der einzelnen Elemente an He-Teilchen, bezw. -Elektronen zum Ausdruck kommt. (Philos. Magazine [6] 39. 155—57. Januar 1920. [26/7. 1919.] Berkeley, Californien.) BYK.

F. v. Hauer, *Bewegung und Ladung kleiner Teilchen im ionisierten elektrischen Feld*. Gelegentlich von Verss. über den Einfluß von  $\alpha$ -Teilchen auf die Bewegung ultramikroskopischer, in einem luftgefüllten Kondensator schwebender Teilchen (Zigarettenrauch, Öltröpfchen) wurde beobachtet, daß diese Teilchen völlig andere Bewegungserscheinungen zeigen, wenn der Kondensatorraum mit  $\alpha$ -Strahlung erfüllt ist, als ohne diese. Während ohne  $\alpha$ -Strahlung die positiv und negativ geladenen Teilchen aneinander vorbeischiebend der negativen, bezw. positiven Kondensatorplatte zueilen, bildet sich im Falle starker Ionisierung des Raumes zwischen den Kondensatorplatten in der Mitte des Kondensators eine Grenzfläche aus, und alles, was oberhalb dieser Grenzfläche ist, wandert gegen die obere Kondensatorplatte, alles, was unterhalb ist, gegen die untere Platte. Die Geschwindigkeit eines einzelnen Teilchens bleibt längs seines Weges nicht konstant, sondern wird mit abnehmender Entfernung von der Platte, auf welche das Teilchen zueilt, stets größer. Als Ursache für dieses Verhalten sieht Vf. die durch das Anlegen des Feldes gestörte Ionenverteilung an, die einerseits durch Ausbildung einer entgegengesetzt geladenen Ionenschicht an jeder Elektrode die Feldstärke ändert, andererseits die in dieser Schicht befindlichen ultramikroskopischen Teilchen durch Ionensorption aufladet. Man hat es mit einer wahren Ladung der Teilchen zu tun, was auch durch einen Vers. mit einem größeren Probekörper bestätigt wird. Die gleiche Erscheinung liegt dem PRZIBRAMSchen (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 121. II A. 221) Kondensator zur Demonstration der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen zugrunde. Sie muß ferner die Ladung suspendierter Teilchen in Fll. beeinflussen und ist wohl die Ursache, daß manche Kolloide bei der Elektrolyse nach beiden Elektroden wandern; sie muß bei der Ladung sehr großer Ionen in Luft mitspielen und Potentialmessungen in ionisierten Feldern stören. (Ann. der Physik [4] 61. 303 bis 312. 3/2. 1920. [9/9. 1919.] Freiburg im Uechtland.) BYK.

L. Silberstein, *Beitrag zur Quantentheorie der Spektralemission. Spektren von Atomsystemen mit einem komplexen Kern*. Bei den meisten bisherigen Unterss. wird der positive Kern als homogenpositive Kugel oder als Punktladung angesehen. Vf. untersucht nun gemäß der Quantentheorie das Spektrum eines beliebig gestalteten Kerns. Dahin gehört z. B. ein Kern, der aus zwei Punktladungen besteht oder irgend einer anderen axialsymmetrischen Verteilung von positiven Ladungen. Kurz wird auch die allgemeinste Form eines asphärischen Kerns betrachtet, der weder Symmetrieachse, noch Symmetrieebene besitzt. Es wird dabei im allgemeinen die Mannigfaltigkeit der sich aus der Struktur des Kerns ergebenden Feinstruktur von Linien oder Gruppen diskutiert, sowie der Charakter der auftretenden Spektralserien. Numerische Anwendungen der allgemein mathematisch gehaltenen Theorie werden auf später vertagt. (Philos. Magazine [6] 39. 46—66. Januar 1920. [18/10. 1919.] London, Unters.-Lab. der Firma ADAM HILGER.) BYK.

**Standard-Temperaturskala.** Erörterung einzelner Angaben der Abhandlung von Waidner, Müller u. Foote. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 2051; C. 1920. I. 238) durch Charles E. Guillaume und durch Leason H. Adams. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 3144—46. Dez.) DITZ.



## B. Anorganische Chemie.

**Rudolf Mewes**, *Die Bestimmung der Dampfdichte des Sauerstoffs nach Dewar und Kamerlingh-Onnes*. Die von DEWAR im Jahre 1902 und von KAMERLINGH-ONNES im Jahre 1911 bekannt gegebenen Verss. über die Dichte des O-Dampfes stimmen auffälligerweise für  $-182^{\circ}$  sehr gut mit dem GAY-LUSSACSchen Gesetz überein, obgleich dieses nachweisbar bei solch niedriger Temp. nicht gilt. Aus besonderen Verss. des Vfs. ergibt sich nun, daß zwar die Ablesung der scheinbaren Raumänderung dem Gasgesetz entspricht, diese Ablesung aber, gleichgültig, ob für Druck- oder Raumgröße, nicht die wirkliche zu messende Größe ergibt; bei einer Berichtigung erhält man viel niedrigere Angaben. (Ztschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. 12. 14. Febr. Berlin.) SPLITTGERBER.

**Teófilo Isnardi**, *Die Dampfspannung des festen Broms*. Die Messung wurde nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Die erhaltenen Werte liegen erheblich höher, als die der Literatur, soweit es sich um direkte Messungen handelt. Dagegen ist die Übereinstimmung mit den optisch ermittelten Werten bei der Extrapolation auf  $-41,3^{\circ}$  gut. Für den Tripelpunkt berechnet Vf. den Druck zu 46,4 mm Hg, die Sublimationswärme zu 60,7 cal. (Ann. der Physik [4] 61. 264—72. 3/2. 1920. [23/9. 1919]. La Plata Instituto de Fisica.) BYK.

**E. Böttcher** und **F. Tuczek**, *Der Effekt des elektrischen Feldes auf Linien des Argons und des Sauerstoffs*. Nach einer Theorie von STARK hat man Abnahme des elektrischen Effektes mit zunehmender Valenzzahl zu erwarten. In diesem Zusammenhange ist es von Interesse, zu wissen, wie sich die Edelgase einerseits, und zweitens Elemente mit der Valenzzahl 2 verhalten. Die Unterss. wurden nach der Methode der ersten Kanalstrahlenschicht ausgeführt. Vf. geben die Wellenlänge der von ihnen untersuchten A-Linien an. Eine Zerlegung im elektrischen Felde konnte nicht aufgefunden werden, ebenfalls bleibt eine solche bei den O<sub>2</sub>-Funkenlinien aus; bei den O<sub>2</sub>-Bogenlinien treten einige Verschiebungen im elektrischen Felde auf. Einige neue Linien des O<sub>2</sub> wurden beobachtet, deren Eigenschaften namentlich bzgl. ihres Verhaltens im elektrischen Felde angegeben werden. (Ann. der Physik [4] 61. 107—12. 8/1. 1920. [Juli 1919.] Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**W. C. Mc. C. Lewis**, *Ein ungelöstes Problem bei Anwendung der Quantentheorie auf chemische Reaktionen*. Vf. versucht, auf Basis der Quantentheorie einen Ausdruck für die Geschwindigkeit monomolekularer Rkk. zu entwickeln. Die monomolekulare Rk. der Zers. von Phosphingas ergibt theoretisch eine Geschwindigkeitskonstante von  $6,9 \cdot 10^{-10}$ , während der Vers.  $10,2 \cdot 10^{-3}$  ergibt. Dies gilt für die kontinuierliche Auffassung des Absorptionsvorganges, während diejenige Form der Quantentheorie, welche die Absorption als diskontinuierlich auffaßt, einen noch größeren Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Werte zur Folge hat. Einigermaßen läßt sich für die erwähnte Rk. die richtige Größenordnung bei Konstanten mittels einer empirischen Quantenformel berechnen. (Philos. Magazine [6] 39. 26—31. Januar. Liverpool Univ., MUSPRATT-Lab.) BYK.

**Walter Stiles**, *Das Eindringen von Elektrolyten in Gele*. I. *Das Eindringen von Natriumchlorid in Silbernitrat enthaltende Agar-Agar gele*. Das Eindringen des NaCl wurde unter verschiedenen Bedingungen seiner Konz. in der Außenlsg., der Konz. des Gels und der Konz. von AgNO<sub>3</sub> im Gel mittels der Indicatormethode verfolgt. Es zeigte sich innerhalb weiter Grenzen Proportionalität zur Quadratwurzel der Zeit, so daß der Penetrationsfaktor  $P \cdot \sqrt{t}$  für jedes einzelne Gel und jede einzelne Konz. des eindringenden Salzes als konstant gelten kann. Das Eindringen erfolgt um so schneller, je höher die Konz. des Salzes ist, um so langsamer, je höher die Konz. an AgNO<sub>3</sub> im Gel ist, während die Konz. des Gels selbst



nur geringen Einfluß zu üben scheint. An Stelle der nur für eng begrenzte Fälle anwendbaren Formel von FÜRTH und BUBANOVIĆ (Biochem. Ztschr. 90. 265. 92.

139; C. 1919. I. 65. 412) wird die allgemeiner anwendbare  $\frac{P}{t^{1/2}} = k \log c + k'$

aufgestellt, in der  $c$  die Anfangskonz. des eindringenden Salzes bedeutet, die Konstante  $k$  hauptsächlich von dessen Art, in geringem Grade wohl auch von dem Gehalte des Gels, und  $k'$  hauptsächlich von der Konz. des  $\text{AgNO}_3$ , abhängt. (Biochemical Journ. 14. 58—72. Febr. 1920. [24/12. 1919.] London, Food Investigation Board, Dep. of Scientif. and Ind. Res.; Univ. College, Inst. of Physiol.) SPIEGEL.

Alfred C. Egerton, *Bemerkung zur Bestimmung chemischer Konstanten*. (Vgl. LINDEMANN, Philos. Magazine [6] 38. 173; C. 1919. III. 743.) Zur Prüfung der theoretischen Formel für die chemische Konstante werden die experimentellen Werte dieser Größe aus Dampfdruckmessungen von  $\text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$  u.  $\text{Cd}$  hergeleitet. Als Mittelwert der universellen Konstanten, die in der chemischen Konstante steckt, erhält Vf. experimentell  $-1,622$ , während sich quantentheoretisch  $-1,608$  berechnet. Die Werte der Verdünnungswärme von  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  u.  $\text{Hg}$  werden für verschiedene Temp. angegeben, wobei sich bei der  $\frac{\beta v}{T} = 1,95$  entsprechenden Temp. ein Maximum ergibt. Aus der chemischen Konstante läßt sich die Konstante des STEFANSchen Strahlungsgesetzes zu  $5,27 \cdot 10^{-5} \text{ Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Grad}^{-4}$  berechnen. (Philos. Magazine [6] 39. 1—20. 1/9. 1919. Oxford, CLARENDON-Lab.)

BYK.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Karl Heil, *Läßt sich ein Einfluß der Krystallstruktur auf  $\alpha$ -Strahlen nachweisen?* Ein Einfluß der Krystallstruktur auf die  $\alpha$ -Strahlen kann sich in der Reichweite und in der Streuung äußern. Der erstere Einfluß wurde nach einer photographischen und einer elektrometrischen Methode untersucht. Die Messungen wurden an drei Glimmerplättchen von verschiedener Dicke ausgeführt. Die Resultate weisen auf einen Einfluß der Reichweite in dem Sinne hin, daß die  $\alpha$ -Strahlen in Richtung der Elastizitätsachsen den geringsten Widerstand finden. Die Streuung wurde in der Weise untersucht, daß ein ausgeblendetes Bündel  $\alpha$  Strahlen verschiedene Krystallplättchen senkrecht durchdrang, wobei die Streuungsbilder untersucht wurden, die auf einer Sidotblende oder einer photographischen Platte entstanden. Es geschah dies einerseits durch Zählen der Szintillationen auf der Sidotblende, andererseits durch Ausmessen des Schwärzungsfleckes auf der photographischen Platte. Brauchbare Beobachtungen konnten nur mit Glimmerblättchen erhalten werden, da nur diese genügend dünn gespalten werden konnten. Auch für die Streuung bestehen nach den Verss. mit großer Wahrscheinlichkeit Vorzugsrichtungen. Daß der Einfluß der Krystallstruktur nur sehr schwach ist, liegt wohl daran, daß die  $\alpha$ -Teilchen bei ihrer verhältnismäßig großen  $M.$  und Geschwindigkeit zum Teil im Krystall Zerstörungen ausüben. Die Teilchen, die parallel mit einer Molekülschicht den Krystall durchsetzen, finden den geringsten Widerstand, und bei der Streuung haben die größte lebendige Kraft u. damit auch Reichweite nach Verlassen des Krystalles diejenigen Teilchen, deren Bahn nach der Ablenkung aus ihrer ursprünglichen Richtung parallel mit den Schichten der Krystallmoleküle läuft, da dann kein weiterer Energieverlust durch neue Zusammenstöße mehr stattfindet. (Ann. der Physik [4] 61. 201—20. 15/1. 1920. [25/8. 1919.] Freiburg i. B., Physikal. Inst. d. Univ. u. Offenbach a. M.)

BYK.

Helge Bohlin, *Eine neue Anordnung für röntgenkrystallographische Untersuchungen von Krystallpulver*. Das Verf. von DEBYE und SCHEERER (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 16; C. 1916. II. 1105) gestattet röntgenkrystallographische Unterss. auch für sehr kleine Krystalle. Vf. gibt eine Methode an, die



sich an die genannte anschließt, aber eine höhere Meßgenauigkeit zu erreichen gestattet. Wenn bei dem Verf. von DEBYE und SCHERRER nämlich die Strahlung nur bis zu einer gewissen Tiefe in die zerstreute Substanz eindringt, müssen an den ausgemessenen Winkeln nicht unbedeutende Korrekturen vorgenommen werden. Von diesen ist die Anordnung des Vfs. frei. Das Krystallpulver wird dabei so gepreßt, daß eine Fläche zylindrischer Krümmung entsteht von demselben Radius wie die ebenfalls zylinderförmige Camera. Durch den Spalt tritt ein divergentes, monochromatisches Röntgenstrahlenbündel, trifft die zerstreute Substanz, an der es abgelenkt wird, und zwar in demselben Sinne wie bei der Anordnung von DEBYE und SCHERRER. Die Breite des Interferenzbildes ist von den Dimensionen des Spiegels abhängig, den die gekrümmte Fläche des Krystallpulvers darstellt. Größere Spaltbreite gibt auch eine größere Breite der Linie, jedoch ohne die ursprüngliche Lage der Linienkante zu beeinflussen. Obgleich die Breite der Interferenzlinie nicht auf die Meßgenauigkeit einwirkt, muß sie doch innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden, weil bei zu großer Breite die scharfe Kante einer Linie von dem diffusen Teil der folgenden verdeckt werden kann. Die Eindringungstiefe der Strahlung ist ohne Wrkg. auf die Lage der scharfen Kante der Linie. Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre mit Glühkathode u. Cu-Antikathode verwendet. Die Aufnahmen wurden mit Th, Ni und Mg gemacht. Th. Nach den Aufnahmen enthält der Elementarbereich 4 Atome. Er hat die kubische Struktur u. ist aus 4 ineinander gestellten kubischen Gittern von der Kantenlänge  $5,11 \cdot 10^{-8}$  cm aufgebaut. Ni. Das Atomgitter des gewöhnlichen  $\alpha$  Ni stellt sich als ein flächenzentriertes, kubisches mit der Kantenlänge  $3,53 \cdot 10^{-8}$  cm heraus. Mg. Hier deutet schon die große Anzahl der Linien auf ein Gitter von niederer Symmetrie als in den beiden vorigen Fällen. Die Gestalt des Elementarbereichs entspricht hier zwei hexagonalen Raungittern von gerade übereinander in dem Abstände  $5,25 \cdot 10^{-8}$  cm gelagerten Atomschichten. Eine völlige Aufklärung der Strukturverhältnisse erfolgt im Falle des Mg nicht. (Ann. der Physik [4] 61. 421—39. 3/3. 14/7. 1919. Danzig-Langfuhr, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

Cecil H. Desch, *Die Wirkung der Oberflächenspannung auf die krystallinische Form.* Die Unters. soll die Hypothese von QUINCKE prüfen, daß Metalle u. andere Substanzen vor der Erstarrung sich in zwei nicht mischbare Fl. scheiden, von welchen die eine in viel geringerer Menge entsteht. Diese Fl. haben eine zwischenflächige Oberflächenspannung, es entsteht ein Schaum, die in kleinerer Menge vorhandene Fl. bildet Zellwände, der zweite Bestandteil den Inhalt der Zellen. Innerhalb der Schaumzellen erfolgt dann Krystallisation, und in der festen M. sind die Zellwände durch die Umgrenzung der Krystallkörner dargestellt. Die Richtigkeit dieser Anschauung vorausgesetzt, würde die Form der Krystallkörner in einem festen Metall den Zellen eines Schaumes, wie sie beim Durchblasen von Luft durch eine Seifenlg. entstehen, entsprechen, und in beiden Fällen würden die Grenzflächen von der Oberflächenspannung abhängig sein. Vf. beschreibt zunächst die theoretische Form der Schaumzellen auf Grund der Unterss. von PLATEAU und von LORD KELVIN und teilt hierauf die Ergebnisse eigener Verss. über Schaumzellen und vergleichsweise über die Krystallkörner in Metallen und Legierungen mit, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muß. Bei der B. von Krystallen wirken 2 Kräfte mit, die Kohäsionskraft oder Krystallisationskraft und die Oberflächenspannung. Das Verhältnis beider ist abhängig von der Natur der krystallinischen Substanz, der Temp. der Krystallisation, der Zus. der Mutterlauge, und den absol. Dimensionen der M. der festen Substanz. Diese Verhältnisse werden an Beispielen näher erörtert. (Chem. Metallurg. Engineering 21. 773—76. 24/12.—31/12. 1919. Royal Technical College, Glasgow.)

DITZ.

F. J. de Wilde, *Der Wisconsin-Zinkdistrikt.* Bemerkungen zu den Aus-



führungen von BOERICKE u. GARNETT (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 1213; C. 1920. I. 7). (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 3017—19. Nov.) DITZ.

Charles Schuchert, *Erdöl liefernde Provinzen*. In Besprechung einer Abhandlung von WOODRUFF (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 907; C. 1919. III. 632) behandelt Vf. kurz die Art der Entstehung des Erdöls und den Einfluß der geologischen und klimatischen Verhältnisse auf die B. und das V. von Erdöl. (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers 1919. 3058—70. Nov.) DITZ.

Phillips Thompson, *Der Makenzie River-District*. Es werden die geologischen Verhältnisse des im nordwestlichen Canada erschlossenen Distriktes und die aussichtsreichsten der dortigen VV. von Mineralien und Erdöl kurz beschrieben. (Engin. Mining Journ. 108. 866—68. 6/12. 1919.) DITZ.

G. Checchia-Rispoli, *Über die eisenhaltigen Sande des apulischen Gestades südlich des garganischen Vorgebirges*. Die schwarzen Sande der apulischen Küste, die in manchen ausgedehnten Konzentrationen bis 75% Magnetit enthalten und die noch täglich neu abgelagert werden, sind Verwitterungsprodd. der Gesteine des Monte Vulture, die dem Ofanto durch zwei rechte Nebenflüsse zugeführt werden. Die leicht erkennbaren Mineralien des Sandes werden beschrieben. Das Fehlen, oder vielmehr die wegen der unvollkommenen Untersuchungsmethoden nicht erfolgte Feststellung der Mineralien der Sodalithgruppe und des Leucits können die Schlüsse über den Ursprung des Magnetits und der übrigen Mineralien nicht entkräften, umso mehr, als jene sehr veränderlich sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. 69—74. [3/8. 1918]. Experiment. Institut. der staatl. Eisenbahn.) BISTER.

## D. Organische Chemie.

G. Falckenberg, *Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers, Äthylalkohols, Methylalkohols und Acetons vom Druck*. Zur Erzeugung elektromagnetischer Wellen von 5 m Länge benutzte Vf. einen Sender, welcher gestattet, die Wellenlänge der Eigenschwingung in weiten Grenzen kontinuierlich zu ändern. Der für die Änderung der DE. direkt ermittelte Wert muß wegen des Umstandes korrigiert werden, daß die DE. des Paraffins mit zunehmendem Druck ebenfalls größer wird. Für W. ergab sich zwischen 7 und 200 Atmosphären bei 16,3° die prozentische Änderung der DE. für 1 Atmosphäre Druckdifferenz zu 0,004, für A. bei 20° im Druckintervall 15—200 Atmosphären zu 0,009, bei Methylalkohol bei 18° im gleichen Intervall zu 0,010, bei Aceton bei 20° im gleichen Intervall zu 0,016. Die Refraktionskonstanten wurden nach verschiedenen Formeln berechnet und für W., A. und Methylalkohol eine gute Übereinstimmung des Ausdrucks  $\frac{n^2 - 1}{d}$  bei niedrigem

und hohem Druck gefunden. Für Aceton läßt sich in dieser Beziehung wegen der nicht genügend genau bekannten Kompressibilität nichts Bestimmtes sagen. Die sehr großen, teilweise negativen Werte der WIENERSchen Formzahl bestätigten die Vermutung, daß sich durch Drucksteigerung das Verhältnis der polymerisierten zu den nichtpolymerisierten Molekeln ändert. (Ann. der Physik [4] 61. 145—66. 15/1. 1920. [12/8 1919.] Rostock, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Gomberg, *Über Äthylenchlorhydrin*. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 424—26. Oktober [30/7.] 1919. — C. 1920. I. 196.) STEINHORST.

James William Mc Bain und James Kam, *Der Einfluß von Salzen auf den Dampfdruck und Dissoziationsgrad der Essigsäure in Lösung. Eine experimentelle Widerlegung der Hypothese, daß neutrale Salze die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen steigern*. Es wird experimentell gezeigt, daß manche Salze den partiellen Dampfdruck der Essigsäure in wss. Lsg. sehr beträchtlich erhöhen. Im-



Falle einer 2,3-n. NaCl-Lsg. beträgt die Erhöhung nicht weniger als 62%. Da der Partialdruck ein Maßstab für die Reaktionsfähigkeit der undissoziierten Säure in der Lsg. ist, muß man annehmen, daß die undissoziierte Säure in Ggw. solcher Salze ein erhöhtes chemisches Potential zeigt. Dies geht parallel mit den gültigen Angaben für den Einfluß solcher Salze auf die Best. des Wasserstoffions mit Hilfe der elektromotorischen Kraft. Dies ergibt, daß die Erhöhung auf beiden Seiten der chemischen Gleichung wirksam ist, u. daß dementsprechend die Dissoziationskonstante der Essigsäure unverändert bleibt. Diese Experimente widerlegen den einzigen Beweis (abgesehen von dem zweideutigen Verhalten gewisser ungenügend untersuchter Kolloide) für die Annahme, daß Salze die Stärke schwacher Säuren vergrößern. Während eine Anzahl von Salzen den Partialdruck der Essigsäure proportional der Konz. steigern, zeigt Natriumsulfat ein komplizierteres Verhalten, wogegen Natriumacetat nur sehr geringe Wrkg. ausübt. Alle Daten über die elektromotorische Kraft schwacher Säuren bei Ggw. anderer Salze als Natriumacetat müssen daher entsprechend den Ergebnissen dieser Arbeit korrigiert werden. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1332—46. Dezember [17/9.] 1919. Bristol, Univ., Chem. Department.)

POSNER.

Albert Cherbury David Rivett und Edmund Arthur O'Connor, *Einige ternäre Systeme von Alkalioxalaten und Wasser*. Die Existenz eines Doppelsalzes von Kaliumoxalat u. Ammoniumoxalat wird von manchen Autoren behauptet, von anderen bestritten. Die Vff. haben bei 25 u. 50° Isothermen erhalten, die beweisen, daß bei diesen Temp. gemischte Krystalle der Monohydrate gebildet werden. Wasserfreies Natriumoxalat existiert bei 25 u. 50° im Gleichgewicht mit dem Monohydrat des Ammoniumoxalats und einer gewöhnlichen gesättigten Lsg. Weder Doppelsalze, noch gemischte Krystalle bilden sich. Dasselbe gilt für wasserfreies Natriumoxalat u. das Monohydrat des Kaliumoxalats bei 25°. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1346—54. Dez. [1/11.] 1919. Melbourne, Univ.)

POSNER.

Frederick George Donnan und William Edward Garner, *Gleichgewichte durch eine Kupferferrocyanid- und eine Amylalkoholmembran*. Die Vff. haben die Gleichgewichtskonzentrationen von Legg. von Natrium- und Kaliumferrocyanid, sowie von Natrium- und Calciumferrocyanid durch eine Kupferferrocyanidmembran bestimmt und die Ergebnisse in allgemeiner Übereinstimmung mit der Theorie von DONNAN (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 572; C. 1911. II. 743) gefunden. Es wurden folgende Zellen untersucht:

(a) I. Kaliumferrocyanid — Natriumferrocyanid II.

(b) I. Natriumferrocyanid — Calciumferrocyanid II.

(c) I. Natriumferrocyanid — Ammoniumferrocyanid II.

Die Legg. in (a), (b) u. (c) waren etwa 0,025-n. Auch eine fl. Membran wurde untersucht, u. zwar wurde Amylalkohol als das passendste Lösungsmittel gewählt; die angewandten Elektrolyten waren Kalium- und Lithiumchlorid.

(d) I. Lithiumchlorid } Amylalkohol { Lithiumchlorid II.  
Kaliumchlorid }

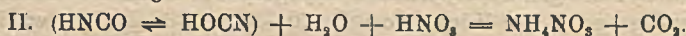
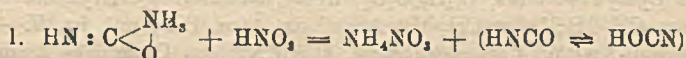
Lithiumchlorid veranlaßt die B. von Doppelmolekülen in Amylalkohol, und für den Verteilungskoeffizienten bis zu 5-n. wurde eine Konstante gefunden. Soweit diese vorläufigen Verss. reichen, stimmen die Gleichgewichtskonzentrationen von Lithium- u. Chlorionen u. undissoziiertem Anteil des Elektrolyten mit der Theorie von DONNAN überein. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1313—28. Dez. [22/9.] 1919. University College, Gower Street.)

POSNER.

Tudor Williams Price, *Die Zersetzung des Harnstoffs bei Gegenwart von Salpetersäure*. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Rk. zwischen Harnstoff und Salpetersäure in verd. Lsg. zweifellos monomolekular ist. Die Prodd. sind lediglich CO<sub>2</sub> und Ammoniumnitrat. Die Rk. ist also analog der Zers. des Harn-



stoffs durch Salzsäure oder Schwefelsäure u. nicht auf primäre B. von salpetriger Säure aus der Salpetersäure und Zers. des Harnstoffs durch erstere zurückzuführen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von FAWSITT (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 601; C. 1902. II. 935) zeigt, daß bei allen Verdünnungen die Reaktionsgeschwindigkeit mit Salpetersäure größer ist als mit Salzsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Anwachsen der Salpetersäurekonzentration regelmäßig ab, ohne daß, wie bei der Salzsäure, ein Maximum bemerkbar war. Ebenso wie bei der Salzsäure muß man annehmen, daß nur freier Harnstoff reagiert. Dadurch erklärt sich die Verminderung der Geschwindigkeit mit zunehmender Säurekonzentration, indem der als Nitrat „fixierte“ Harnstoff an der ersten Phase folgender Rk. nicht teilnimmt:



Es ergab sich, daß Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumchlorid u. Kaliumchlorid deutlich beschleunigend auf die Zers. des Harnstoffs bei  $\frac{1}{2}$ -n. Konzentration wirken. Nach der Dissoziationstheorie für die Zers. von Harnstoff findet unter der Einw. der Hitze zuerst B. von  $\text{NH}_3$  und Cyansäure statt; dann folgt bei Ggw. von Säuren Bindung des  $\text{NH}_3$  und Hydrolyse der Cyansäure zu Ammoniumsalz u.  $\text{CO}_2$ . Der Zusatz von Ammoniumsalz oder von einem Salz, das mit dem Ammoniumsalz ein Ion gemeinsam hat, sollte daher verzögernd wirken. Da dies bei Ggw. von  $\text{HNO}_3$  nicht der Fall ist, scheint es, daß die Dissoziationstheorie für die Zers. des Harnstoffs bei Ggw. von Salpetersäure nicht anwendbar ist. Den großen Einfluß der Temp. auf die Geschwindigkeit zeigt folgende Zusammenstellung für die Rk. zwischen  $\frac{1}{2}$ -n. Harnstofflsg. ( $\frac{1}{4}$  Mol. im l) und  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{HNO}_3$ :

$$100^\circ: K \cdot 10^5 = 102,0 \qquad 80^\circ: K \cdot 10^5 = 9,3$$

$$89^\circ: \quad \quad = 23,0 \qquad 70^\circ: \quad \quad = 2,4$$

Unter  $80^\circ$  ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffs klein u. kann bei  $30$ – $40^\circ$  vernachlässigt werden, so daß unter  $40^\circ$  Harnstoff zur Entfernung von salpetriger Säure aus Salpetersäure ohne Verlust an letzterer benutzt werden kann. (Journ. Chem. Soc. London 115. 1354–60. Dezember [6/11.] 1919. Ardeer. The Research Lab.)

POBNER.

Wilbert J. Huff, *Hygroskopizität von Trinitrotoluol*. Gemäß dem vom Vf. durchgeführten Verss. ist entgegen anderen Angaben das Trinitrotoluol praktisch nicht hygroskopisch. (Chem. Metallurg. Engineering 21. 570–71. 29/10.—5/11. 1919.)

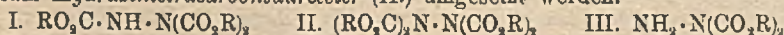
DITZ.

J. Alfthan, *Über das p-Cymylen-2,6-diamin, sowie die Bildung von 2,4-Dinitrotoluol beim Nitrieren von p-Cymol*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit von O. ASCHAN (vgl. Finska Kemistsamfundets Meddelanden vom 25/7. 1918; C. 1919. I. 227) wird die Nitrierung des p-Cymols näher untersucht, jedoch gelang es nicht, den Mechanismus der B. des 2,4-Dinitrotoluols aufzuklären. Bei der Reduktion des rohen 2,6-Dinitrocymols wurde neben 2,6-Cymyldiamin als Nebenprodukt 2,4-Toluyldiamin erhalten; beide Verb. werden durch Dest. im Vakuum getrennt; wobei 2,4-Toluyldiamin, F.  $98$ – $99^\circ$ , bei 15 mm Druck unterhalb  $168^\circ$ , das 2,6-Cymyldiamin hauptsächlich oberhalb  $168^\circ$  übergeht. Das Nitrierverf. wird eingehend beschrieben; die Reduktion wird mit Zinn u. Zink und  $\text{HCl}$  ausgeführt. — p-Cymylen-2,6-diamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , Blätter vom F.  $95$ – $96^\circ$ ,  $\text{Kp}_{768}$   $300$ – $300,5^\circ$ ,  $\text{Kp}_{10}$   $158$ – $162^\circ$ ; weißer Körper, der sich an der Luft bräunt; ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., A. und Bzl., wl. in k. W., ll. in h. W. — Zinkchloriddoppelsalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ , entsteht beim Reduzieren von 2,6-Dinitrocymol mit Zinkwolle und  $\text{HCl}$ , rötliche Nadeln vom F. über  $245^\circ$  unter Zers. — Salzsäures Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$ ,



weiße Krystalle, die nachher hellrot werden und sich bei 180—200° zers.; sl. in W. und A. — *Sulfat*, weiß, nadelförmig, zers. sich bei 250°, ll. in A. und W. — *Nitrat*, wl. in k. W. und A., lange Blätter, Zers. bei 170°. — *Oxalat*, weiße, stabförmige Krystalle, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Rhodanat*, weiß, nadelförmig, F. 137°; l. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. — *Diacetylverb.*,  $C_{10}H_{13}(NH \cdot C_2H_5O)_2$ , Nadeln vom F. 254°, wl. in h.  $CH_3OH$ , A. u. in Ä., unl. in W. — *3-Nitro-[diacetyl-p-cymylendiamin]*,  $C_{14}H_{19}O_4N_3$ , erhalten durch Nitrierung der Diacetylverb., nadelförmige Krystalle vom F. 280—282°, wl. in A., Ä. und Bzl., unl. in NaOH,  $NH_3$  und Sodalsg.; durch Verseifung entsteht daraus *3-Nitro-p-cymylen-2,6-diamin*,  $C_{10}H_{15}O_2N_2$ , gelbe Nadeln vom F. 187°; ll. in A., Ä., Bzl. und h. W. — *Dibenzoylderivat des Cymylendiamins*,  $C_{24}H_{24}O_2N_2$ , weiße, nadelförmige Krystalle vom F. 246 bis 247° aus  $CH_3OH$ ; ll. in  $CH_3OH$ , A., wl. in Ä. u. Bzl., unl. in W. — *2,6-Bis-[methylenamino]-1-methyl-4-isopropylbenzol*,  $C_{12}H_{16}N_2$ , aus Diamin in A. und 40%ig. Formaldehydsg., gelblicher Körper vom F. 170—180°; ll. in h. Bzl., wl. in A. und Ä., unl. in W. — *2,6-Diureido-1-methyl-4-isopropylbenzol*,  $C_{12}H_{18}O_2N_4$ , durch Behandlung von Diaminchlorhydrat u. Kaliumcyanat in wss. Lsg., weiße, nadelförmige Krystalle vom F. 270—280° unter Zers.; unl. in W., swl. in A., Ä. und Bzl., sl. in starker HCl. — *2,6-Bis-[thioureido]-1-methyl-4-isopropylbenzol*,  $C_{12}H_{18}N_2S_2$ , aus Diaminhydrochlorid und Kaliumsulfocyanat, F. 165—175° unter Zers., unl. in W., Bzl. und Ä.; ll. in  $CH_3OH$  und starker HCl. — *2-Methyl-5-isopropyl-[1,3-phenylenthioharnstoff]*,  $C_{11}H_{14}N_2S$ , durch Erhitzen von Diamin,  $CS_2$ , A. und festem KOH, F. 157—158°, unl. in W., Ä., Bzl. u. A. — *m-Aminocymyloxamidsäure*,  $C_{12}H_{16}N_2O_3$ , aus Diamid in A. und wasserfreier Oxalsäure, F. 217—218° unter Zers., swl. in h. W., A., Ä. und Bzl. — *Oxyazofarbstoff* mit  $\beta$ -naphthol-3,6 disulfosauerm Natrium,  $C_{20}H_{22}O_{14}N_4S_4Na_4$ , dunkelroter Farbstoff, der in W. l. und in A. unl. ist. — *Chrysoidinfarbstoff*, aus o-Tolyldiazoniumchlorid und p-Cymylen-2,6-diamin,  $C_{17}H_{22}N_4$ , kubische, rötlichgelbe Krystalle vom F. 114—115°, ll. in A., Ä. u. Bzl. — *Eurhodinfarbstoff*, aus p-Nitrosodimethylanilin u. p-Cymylen-2,6-diamin,  $C_{15}H_{22}N_4$ , bräunlichgelbes Pulver vom F. 177—178°, das in A. ll., in Ä. und Bzl. wl. und in W. unl. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 78—98. 17/1. 1920. [10/10. 1919.] Chem. Lab. d. Univ. Helsingfors.) PFLÜCKE.

**Otto Diels und Erich Borgwardt, Über die Darstellung der Tri- und Tetracarbonsäureester des Hydrazins und des asymm. Hydrazindicarbonsäureesters.** Verss., den *asymm. Hydrazindicarbonsäureester* (III.) durch Einführung der Nitrogruppe im Iminodicarbonsäureester über das Dicarboxäthylnitramid durch Reduktion zu gewinnen, gelangen nicht. Das auf anderem Wege durch Umsetzung von Nitrourethankalium mit Chlorkohlensäureester in Toluollsg. erhaltene Dicarbonäthylnitramid ließ sich ebenfalls nicht zum asymm. Hydrazindicarbonsäureester reduzieren. Folgender Weg führte nun glatt zum Ziele: Das Kaliumsalz des Benzaldehydazininmonocarbonsäureesters geht in sd. Toluol leicht in den entsprechenden Dicarbonsäureester über, der letztere liefert dann mit Phenylhydrazin neben Benzaldehydphenylhydrazon *asymm. Dicarboxäthylhydrazin* (III.). Durch Behandlung mit Chlorkohlensäureester in äth. Lsg. läßt diese Substanz sich in *Hydrazintricarbonsäureester* (I.) überführen, und dessen Kaliumsalz kann mit demselben Agens in Toluollsg. zum *Hydrazintetracarbonsäureester* (II.) umgesetzt werden.



Wird Hydrazintricarbonsäureester mit verd. Alkalien behandelt, so entsteht Spaltung unter B. von *Hydrazodicarbonsäureester* und kohlensaurem Salz; mit Aminen behandelt, entsteht neben Hydrazodicarbonsäureester das entsprechende Urethan, z. B. in dem durchgeführten Vers. mit Dipropylamin entstand Dipropylurethan. — *Dicarboxäthylnitramid*,  $O_2N \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 = C_6H_{10}O_2N_2$ , aus Nitrourethankalium wie oben beschrieben; gelbgrün gefärbtes Öl vom  $Kp_{14}$  115—117°;

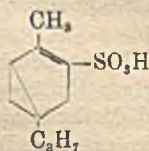


die Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. oder mit Aluminiumamalgam liefert *Iminodicarbonsäureester*; die Reduktion mit Zinnchlorid in äth.-salzsaurer Lösung ergab Hydroxylamin und Iminodicarbonsäureester. — *Benzaldehydazindicarbonsäurediäthylester*,  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(CO_2C_2H_5)_2$ , durch Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf das K-Salz des Benzaldehydazindimonocarbonsäureesters; schwach gelbe Krystallprismen vom F. 38—39°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *asymm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester*,  $C_6H_{11}O_4N_2$ , eigentümlich silberglänzende Krystallprismen vom F. 29—30°; Dest. unter Atmosphärendruck nur unter Zers.; es entsteht dabei *Hydrazodicarbonsäureester*; das *salzsaure Salz*,  $C_6H_{11}O_4N_2Cl$ , aus Chlf. umkrystallisiert, schmilzt bei 83,5°; beim Trocknen im Vakuum bei 35° verwittert es und schmilzt dann bei 107—108°. — *o-Nitrobenzaldehydazindicarbonsäurediäthylester*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH : N \cdot N(COOC_2H_5)_2$ , aus *asymm. Hydrazindicarbonsäureester* und *o-Nitrobenzaldehyd* in A., schwach gelb gefärbte Krystalle vom F. bei 26—27°; ll. in Ä., A., Aceton, Chlf. und Acetonitril; wl. in PAc. — *Hydrazintetracarbonsäureäthylester*,  $C_{12}H_{20}O_8N_2$  (Formel II.), farbloses, lichtbrechendes, zähflüssiges Öl vom Kp.<sub>0,65</sub> bei 145—146°. — *Hydrazintricarbonsäuretriäthylester*,  $C_9H_{16}O_6N_2$  (Formel I.), Darst. entweder wie oben beschrieben oder durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf die Na-Verbb. vom Hydrazinmonocarbonsäureäthylester neben Hydrazodicarbonsäureester, wasserklare, ölige, stark lichtbrechende Fl. vom Kp.<sub>0</sub> 184—186° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 150—58. 14/2. [22/2.] Chem. Inst. Univ. Kiel.)

PFLÜCKE.

**Otto Wallach**, *Über Pulegonsulfosäure, das Verhalten von Sabinol und Sabinin gegen schweflige Säure und über Thujon*. 30. Mitt. (Mitbearbeitet von G. Reggenier u. F. Rösener.) *Pulegonsulfosäure* wird erhalten durch Sättigen einer Lsg. von 1 Teil Pulegon in ca. 3 Teilen absol. A. mit SO<sub>2</sub>-Gas und mehrtägigem Stehenlassen in lose geschlossenem Gefäß bei 20°. Beim Verdunsten resultiert sie als fast farblosere Sirup. Sie bildet gut ausgebildete Salze. Die Salze von Mg, Zn und Pb krystallisieren in schön ausgebildeten, in W. sl., in A. weniger ll. Prismen; ebenso das weniger l. *Bariumsalz*. Das Ca-Salz bildet Blättchen. *Ammoniumsalz* u. *Piperidinsalz* sind auch krystallinisch. — Es ist anzunehmen, daß H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an die semicyclische B. angelagert ist. Alle Salze enthalten W. in recht fester Bindung. Die von **Heubner** untersuchten Salze sind, sofern sie ungiftige Metalle enthalten, physiologisch unwirksam.

Gereinigtes *Sabinol* ergibt durch Sättigen einer absol. alkoh. Lsg. (1:3) bei 0° mit SO<sub>2</sub> die *Sulfosäure*. Nebenbei entstehen geringe Mengen eines amorphen unl. Körpers, F. 213—215°, der esterartiger Natur ist, sowie ein neutraler Körper, der nach Lösen der Sulfosäure in Ammoniak mittels Ätherextraktion isoliert wird, in A. u. Ä. wl., F. 147—148°, wollige Nadeln aus h. A. oder Aceton. Gegen KMnO<sub>4</sub> u. Br verhält sich die Säure ungesättigt. — *Sabinolsulfosäure*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>SO<sub>2</sub>H, durch Einleiten von HCl in die ammoniakalische Lsg. unter Eiskühlung gereinigt. Aus verd. Methylalkohol, F. 93—99°, ll. in A., wl. in k. W., an Luft Verfärbung, später Zerfließen. — *Ammoniumsalz*, schneeweiße Krystalle; *Calciumsalz*, klein, krystallinisch, in W. ll. Die Konstitution der Sulfosäure konnte noch nicht einwandfrei festgestellt werden, für die nebenstehende Konstitutionsformel spricht, daß bei der Einw. von KOH (1:1) auf die Sulfosäure ein Alkohol entsteht, der nach der Reduktion und Oxydation



*Thujon* vom Kp. 199—200° erhalten ist. Eine Säure dieser Konstitution müßte bei vorsichtiger Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>  $\alpha$ -Thujaketosäure liefern, was bisher nicht beobachtet werden konnte.

*Sabinol* gibt bei der Reduktion mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Chlorpalladium neben einem KW-stoff vom Kp. 161—163°, D.<sup>21</sup> 0,795, n<sub>D</sub> = 1,4375, in der Hauptsache



einen *linksdrehenden Alkohol*, der bei der Oxydation *Linksthujon* liefert. Er hat Kp. 206—208°, D.<sup>20</sup> 0,9090, n<sub>D</sub> = 1,4576, M = 46,19. Durch Oxydation in Eg. mit der berechneten Menge Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird ein *Linksthujon* vom Kp. 203—205°, D.<sup>20</sup> 0,907, n<sub>D</sub> = 1,4507, [α]<sub>D</sub> = -30,62, α<sup>18</sup> = -4°, in 16,1% Methylalkohol erhalten. Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> resultiert α-Thujaketosäure. Da die Linksdrehung außerordentlich hoch, ist es möglich, daß ein drittes Isomeres des Thujons vorliegt. — Thujonhaltige Öle weisen nach längerem Stehen stets starken Säuregehalt auf, der in der Hauptmenge aus α-Thujaketosäure besteht. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 321—36. 18/7. 1919. Göttingen, Univ.-Lab.) STEINHORST.

**G. Langlois**, *Untersuchung über die Umlagerungen in der Camphenreihe*. Nach einer ausführlichen Darstellung der bisher über die Chemie des Camphens bekannten Tatsachen werden die allgemeinen Eigenschaften einiger zum Teil bisher unbekannter Derivate des Camphens erörtert. Zur einheitlichen Benennung der zahlreichen Abkömmlinge schlägt Vf. vor, das vom Camphenilan (I.) sich ableitende Radikal II. als *Camphenilen*, das Radikal III. als *Campheniliden* zu bezeichnen, wodurch sich für Camphen (IV.) selbst die Bezeichnung *Campheniliden-6-methan* ergibt. Für die Umlagerungsprodd. wird die Bezifferung und Terminologie von BREDT beibehalten. Entgegen der Annahme von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3425. 35. 1021; C. 1901. I. 181. 1902. I. 932) erfolgen Substitutionen in der Methenylgruppe des Camphens, wie LIPP (LIEBIGS Ann. 402. 343; C. 1914. I. 879) für Nitrocamphen zeigte und im folgenden für Chlorcamphen, Bromcamphen und Methylcamphen nachgewiesen wird. Bromcamphen (V.) wurde aus Camphendibromid (VI.) durch Erhitzen mit Dimethylanilin, Chlorcamphen durch teilweise Chlorierung von Camphen erhalten. Methylcamphen (VII.) entsteht durch Erhitzen von Camphen mit Trioxymethylen und Eg., vielleicht unter intermediärer B. von Methylenglykolmonoacetat (Methylenglykoldiacetat ist auf Camphen, auch in Ggw. von Essigsäure, ohne Wrkg.). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es Camphenilidenacetaldehyd (VIII.) und Camphencarbonsäure, die auch aus der Magnesiumverb. des Bromcamphens durch Einw. von CO<sub>2</sub> erhalten wurde. Durch fortgesetztes Erhitzen des Alkohols mit alkoh. KOH entsteht Bis-β,β'-[campheniliden-(6)]-diäthyläther (IX.). Das durch Einw. von HCl oder PCl<sub>5</sub> auf den A. gewonnene Chlormethylcamphen (X.) wird durch Zn + HCl zu Methylcamphen reduziert u. liefert bei der Behandlung mit Na oder Mg Dicumphenilidenbutan (XI.). Camphenilidenacetaldehyd, der sich durch Zn + HCl ebenfalls in Methylcamphen überführen läßt, kondensiert sich in Ggw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Na mit Aceton zu Camphenilidenpentenon (XII.); das analog erhaltene Camphenilidenhexenon (XIII.) ist das erste synthetisch dargestellte bicyclische Keton der Sesquiterpenreihe. Die aus Camphenilidenacetaldehyd mit Methylmagnesiumjodid und Homologen entstehenden Alkohole sind sehr unbeständig und gehen unter Wasserabspaltung in Campheniliden-6-propen (XIV.) usw. über; das so erhaltene Campheniliden-6-hexen (XV.) ist das erste synthetische doppelt ungesättigte bicyclische Sesquiterpen der Camphenreihe.

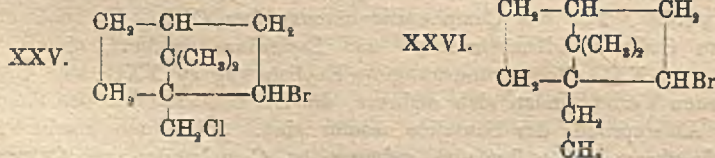
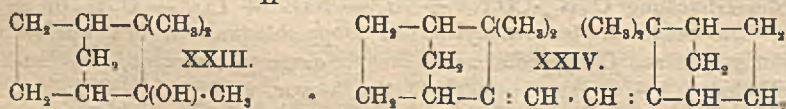
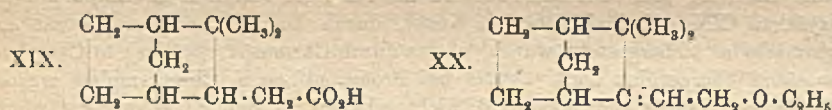
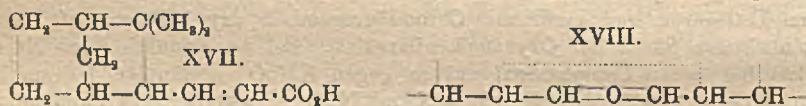
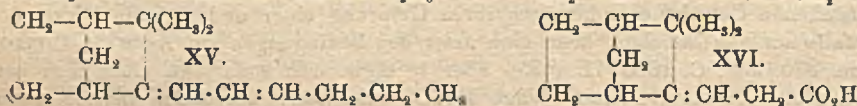
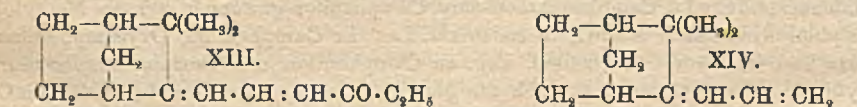
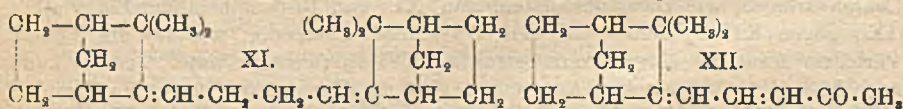
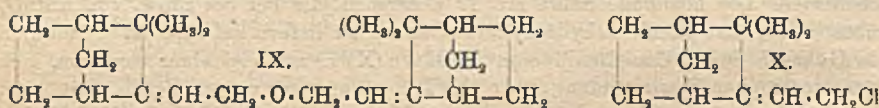
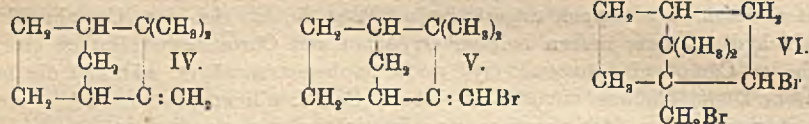
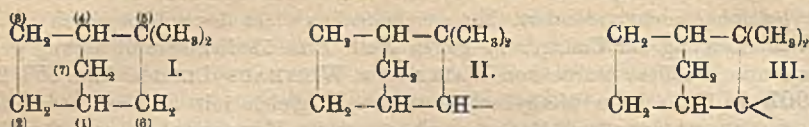
Die untersuchten, in der Methylengruppe substituierten Camphenderivate zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine viel geringere Neigung zur Umlagerung zeigen, als Camphen. So sind Chlorcamphen, Bromcamphen und Methylcamphen gegen Chromsäuregemisch und in der Kälte gegen HCl-Gas völlig unempfindlich; das sogenannte Camphendichlorid (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1021; C. 1902. I. 932) ist daher aus der Literatur zu streichen. Auffallenderweise wird jedoch HBr in allen drei Fällen unter Umlagerung zu Derivaten vom Camphertypus addiert, was vielleicht mit dem hohen Molekulargewicht von HBr zusammenhängt. Kompliziertere Substitutionsprodd., wie Chlormethylcamphen (X.), sind wieder



oxydabel, liefern aber lediglich die *n.* Oxydationsprodd., nämlich Camphenilidenacetaldehyd und Camphencarbonsäure; durch HCl-Gas und HBr-Gas wird Chlor-methylcamphen nicht verändert. Mit steigendem Gewicht des Substituenten tendiert somit die Neigung zur Umlagerung gegen Null. Eine ähnliche Stabilisierung gegen umlagernde Einflüsse wurde von WALLACH u. WIENHAUS (LIEBIGS Ann. 353. 209; C. 1907. I. 1746) beim Methylisborneol im Vergleich mit Borneol konstatiert: statt des zu erwartenden 1-Methylcamphens wurde Homocamphen vom Campher-typus erhalten. Die doppelt ungesättigten KW-stoffe, die sich vom Camphenilidenacetaldehyd ableiten, liefern bei der Oxydation mit Chromsäure sämtlich ein Gemisch von Camphenilidenacetaldehyd und Camphencarbonsäure, während die semicyclische Doppelbindung unverändert bleibt. Camphenilidenpentenon und -hexenon, die ein System von drei konjugierten Doppelbindungen aufweisen, werden von Chromsäure überhaupt nicht angegriffen. Mit  $\text{KMnO}_4$  geben fast alle untersuchten Verbb. unter Sprengung der semicyclischen Doppelbindung Camphenilon. Verss., Camphencarbonsäure in die entsprechende Dioxyverb. durch  $\text{KMnO}_4$  überzuführen, scheiterten. Die homologe Säure mit 12 C-Atomen, die bei der Einw. von  $\text{KMnO}_4$  neben wenig Camphenilon hydroxylierte Säuren zu liefern scheint, ist vermutlich ein Gemisch der *n.* Camphenilidenpropansäure (XVI.) mit viel einer isomeren, sich vom Isocamphan herleitenden Säure (XVII.). Dagegen waren Verbb. mit zwei Camphenringen, wie Dicamphenilidenbutan (XI.) und Biscamphenilidendiäthyläther (IX.) gegen  $\text{KMnO}_4$  selbst auf dem Wasserbade beständig, was für die letztere Verb. zur Annahme einer Oxoniumstruktur (XVIII.) führen könnte. Jedoch kann auch hier durch stufenweisen Abbau, zunächst mit Chromsäuregemisch zu Camphenilidenacetaldehyd u. Camphencarbonsäure, Camphenilon gewonnen werden. Methylolcamphen wird durch  $\text{KMnO}_4$  in sodaalkal. Lsg. zu Camphenilon, Oxycamphenilansäure und Oxalsäure, in ätzalkal. Lsg. zu Camphenilon und Camphencamphersäure oxydiert. Wie hier, verdankt auch die bei der Oxydation des Camphens mit  $\text{KMnO}_4$  entstehende Camphencamphersäure ihren Ursprung einer umlagernden Wrkg. des Alkalis auf das Camphen, denn eine unter den Bedingungen von ASCHAN (LIEBIGS Ann. 375. 336; C. 1910. II. 1535), aber in Ggw. von Soda und einer dem entstehenden  $\text{K}_2\text{O}$  äquivalenten Menge  $\text{MgSO}_4$  ausgeführte Oxydation lieferte neben Spuren Fettsäuren und einer mit Chromsäuregemisch oxydierbaren, mit Dampf nicht flüchtigen Säure nur Oxycamphenilansäure. Bei der Reduktion mit Na und Amylalkohol liefert Camphencarbonsäure gegen  $\text{KMnO}_4$  beständige Isocamphan-carbonsäure (XI.), während das Chlorid X. mit Na u. A. lediglich in Camphenilidenäthoxyäthan (XX.) übergeht, dessen Konst. durch Darst. aus dem Chlorid und Natriumäthylat sichergestellt wurde, u. das durch Chromsäuregemisch in Camphencarbonsäure übergeführt wird. Außer bei Bromcamphen u. Chlorcamphen wurden kristallisierte Halogenadditionsprodd. nicht erhalten. Camphencarbonsäure nimmt unter Entwicklung von HBr Brom auf, durch Einw. von Alkali auf das Reaktionsprod. erhält man Bromcamphen; die Rk. des Na-Salzes mit Brom und W. scheint nach der Gleichung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{CO}_2\text{Na} + \text{Br}_2 = \text{NaBr} + \text{CO}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}$  zu verlaufen. Die Stabilität der semicyclischen Doppelbindung in den ungesättigten KW-stoffen, die aus Camphenilidenacetaldehyd dargestellt wurden, geht auch aus ihrem Verhalten bei der spontanen Oxydation hervor, wobei neben Camphenilidenacetaldehyd bezw. Camphencarbonsäure die entsprechenden aliphatischen Aldehyde erhalten werden. Für das Camphenilidenäthoxyäthan (XX.), das sich ebenfalls spontan zu Camphenilidenacetaldehyd und Essigsäure oxydiert, nimmt Vf. die Oxoniumformel XXI. oder vorangegangene Enolisierung zu XXII. an. Unter den beschriebenen Verbb. finden sich mehrere, die mit Bestandteilen des Sandelholzöles oder Abbauprodd. der Santalole isomer sind. Schließlich macht Vf. noch darauf aufmerksam, daß es ihm nicht gelungen ist, Camphenilon nach CLEMMENSEN



zu Camphenilan zu reduzieren. Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Camphenilon entsteht in n. Rk. Methylcamphenilol (XXIII.), während mit Äthyl-





magnesiumbromid unter Entw. von Äthylen Camphenilol entsteht (vgl. die analoge von KONOWALOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 447; C. 1906. II. 312, bei Fenchon beobachtete Rk.).

Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial zur Darst. der beschriebenen Verbb. diente ein Camphen mit folgenden Konstanten: F. 42°; Kp. 158—160°;  $\alpha_D = +58,2^\circ$ . —  $\omega$ -Bromcamphen (Campheniliden-6-brommethan) (V.). Durch Erhitzen von Camphendibromid (VI.) mit Dimethylanilin auf 180°. Kp. 225—226°, Kp.<sub>15</sub> 115—120°; D.<sup>15</sup> 1,265;  $\alpha_D = +68,85^\circ$ . Liefert bei wiederholtem Sättigen der gekühlten PAe.-Lsg. mit nitrosen Gasen und nachfolgendem Kochen des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH oder bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bei 50—60° Camphenilol. Mit Magnesium in Ä. in Ggw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br entstehen eine Mg-Verb., die mit CO<sub>2</sub>, Camphencarbonsäure liefert, und Dehydrodicamphen, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> (s. u.). Wird durch Chromsäuregemisch bei 100° und durch HCl-Gas bei Zimmertemp. nicht verändert. Durch Einleiten von HBr- und Br-freiem HCl-Gas in eine Eg.-Lsg. von Bromcamphen bei 100° entsteht Camphendibromid. Durch Behandeln mit Cl in Ä. wird Bromcamphendichlorid, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>Br, Krystalle aus A., F. 74°, erhalten. Bromcamphen bleibt beim Erhitzen mit CaO auf 200° unter 20 Atm. unverändert. Die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid lieferte etwas Phenylcamphen, Kp. 220 bis 227°, D.<sup>15</sup> 1,025, während bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid Cymol und Methan erhalten wurden. Bei 5-stdg. Erhitzen mit Eg. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade entstehen unter starker Verharzung geringe Mengen eines bromhaltigen Acetats vom Kp.<sub>15</sub> 145—150°. — Dehydrodicamphen (Dicamphenilidenäthan), C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> (XXIV.). Krystalle, F. 181°. Sublimierbar. Ll. in Chlf., wl. in Ä., swl. in A. Wird durch KMnO<sub>4</sub> nicht oxydiert. — Camphendibromid (VI.) ist entgegen den Angaben SEMMLERS nicht sehr beständig. Zers. sich beim Erhitzen im Vakuum zum Teil, unter Atmosphärendruck völlig zu  $\omega$ -Bromcamphen und HBr.

$\omega$ -Chlorcamphen (Campheniliden-6-chlormethan). Man leitet in eine Lsg. von 500 g Camphen in 250 g Ä. 130—140 g Chlor, trennt durch Rektifikation im Vakuum ein Gemisch von Camphen, Chlorcamphen und Camphenhydrochlorid vom Kp.<sub>10</sub> 50—110° ab und erhitzt 100 g der hieraus erhaltenen Fraktion vom Kp.<sub>10</sub> 95 bis 105° mit 50 g Dimethylanilin 5 Stdn. auf 180—190°, wodurch man ein durch Dest. trennbares Gemisch von Camphen und Chlorcamphen erhält. Kp.<sub>15</sub> 95—98°; D.<sup>15</sup> 1,016—1,017;  $\alpha_D = +37^\circ$ . Verhalten gegen KMnO<sub>4</sub> und Chromsäuregemisch wie bei Bromcamphen. Trocknes HCl-Gas ist ohne Einw. HBr Gas wird unter B. von  $\omega$ -Chlorcamphenhydrobromid (2-Brom- $\omega$ -chlorcamphen) (XXV.) [Krystalle aus A., F. 103°, zers. sich am Licht unter Entw. von HBr] absorbiert. Durch Einleiten von Cl in die äth. Lsg. bei —5° bis zur beginnenden Entw. von HCl entsteht Trichlorcamphen, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>, Krystalle aus A., F. 104°. Einw. der berechneten Menge Brom auf die gekühlte äth. Lsg. erzeugt Chlordibromcamphen, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClBr<sub>2</sub>, in A. swl. Krystalle, F. 64—65°.

$\omega$ -Methylolcamphen, Campheniliden-6-äthanol (VII.). Man erhitzt 200 g Camphen 2 Tage mit 400 g Essigsäure und 25 g Trioxymethylen auf 120°, verseift das entstandene Acetat vom Kp.<sub>30</sub> 130—135° mit alkoh. KOH und reinigt den rohen A. durch Überführung in das saure Phthalat durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und etwas Bzl. auf 120°. Kp.<sub>8</sub> 125—126°, Kp.<sub>17</sub> 135°, Kp. 234—238°; D.<sup>15</sup> 0,987 bis 0,988;  $\alpha_D = +45^\circ$ . Fast geruchlose glycerinartige Fl., l. in den meisten organ. Mitteln. Saures Phthalat. Krystalle aus Lg., F. 124—125°. Durch fortgesetztes Erhitzen des Alkohols mit alkoh. KOH entsteht Bis- $\beta, \beta'$ -campheniliden-(6)-diäthyläther (s. u.). Beim Schütteln der Bzl.-Lsg. mit sodaalkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. wurden Camphenilol, Oxycamphenilansäure vom F. 184° und Oxalsäure erhalten. Bei der Einw. von ätzalkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. auf die Bzl.-Lsg. erfolgt zum Teil Umlagerung, u. man erhält daher als Hauptprod. Camphencamphersäure neben Camphenilol und



Oxalsäure. Methylolcamphen addiert in indifferenten Lsg. 2 At. Brom. Durch Erhitzen mit Pyridin und Diphenylcarbamidsäurechlorid auf  $100^{\circ}$  entsteht das *Diphenylcarbamat* ( $C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_{11}H_{17}$ , wl. in k. A. *Brenztraubensäureester aus Methylolcamphen*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_{11}H_{17}$ . Durch kurzes Erhitzen der Komponenten auf  $100^{\circ}$ . Kp.<sub>10</sub> 150—155°. Semicarbazon. Krystalle aus A. F.  $167^{\circ}$ . — *Bis- $\beta, \beta'$ -[campheniliden-(6)]-diäthyläther* (IX.). Kp.<sub>25</sub> 235—240°. D.<sup>20</sup> 0,983. Liefert in Bzl.-Lsg. bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd.

*$\omega$ -Chlormethylcamphen*, *Campheniliden-6-chloräthan* (X.). Durch Sättigen einer Lsg. von 250 g Methylolcamphen in 500 g Toluol mit einem raschen Strom HCl-Gas bei  $140$ — $150^{\circ}$ , neben Biscamphenilidendiäthyläther. Durch Einw. von  $PCl_5$  auf Methylolcamphen in Lg. oder auf Biscamphenilidendiäthyläther. Bewegliche Fl. Kp.<sub>6</sub>  $100$ — $102^{\circ}$ , Kp.<sub>15</sub>  $110^{\circ}$ ; D.<sup>15</sup> 1,020;  $\alpha_D = +27,38^{\circ}$ . L. in organ. Mitteln, zwl. in A. von 95 Vol.-%. Liefert mit  $KMnO_4$  Camphenilon, beim Schütteln der Bzl.-Lsg. mit Chromsäuregemisch Camphencarbonsäure und etwas Campheniliden-6-acetaldehyd. Ist gegen HCl und HBr beständig. Bei dem Vers. der Reduktion durch Na und A. entsteht *Campheniliden-6-äthoxyäthan* (XX.), Kp.  $230^{\circ}$ , Kp.<sub>8</sub>  $125$ — $130^{\circ}$ , D.<sup>15</sup> 0,917, das in Bzl. durch Chromsäuregemisch bei  $40$ — $50^{\circ}$  langsam zu Camphencarbonsäure oxydiert wird und bei 4-jährigem Aufbewahren in Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd überging. Behandlung des Chlorids mit amalgamiertem Zn und 50%ig. HCl bei  $110$ — $130^{\circ}$  liefert  *$\omega$ -Methylcamphen* (s. u.) und etwas Campheniliden-6-äthanol. Läßt man Campheniliden-6-chloräthan 4 bis 5 Tage mit Na und Ä. stehen, so resultiert *Dicamphenilidenbutan* (XI.), dickes schwach gefärbtes Öl, Kp.<sub>25</sub>  $210^{\circ}$ , D.<sup>15</sup> 0,952,  $[\alpha]_D = +67,3^{\circ}$  (die im folgenden aufgeführten Drehungswerte werden in einer tabellarischen Zusammenstellung mit  $\alpha_D$  bezeichnet! der Ref.), das in Chlf. Brom addiert, gegen wss.  $KMnO_4$  bemerkenswert beständig ist und auch durch Einw. von Mg in Ä. (in Ggw. von  $C_2H_5Br$ ) auf das Chlorid entsteht. Durch Einw. von Campheniliden-6-chloräthan auf die Natriumverb. des Campheniliden-6-äthanol entsteht *Bis- $\beta, \beta'$ -[campheniliden-(6)]-diäthyläther*. Tropft man das Chlorid in  $50$ — $60^{\circ}$  w. wss.-alkoh. NaCN-Lsg., so erhält man *Campheniliden-6-propanitril*,  $C_{10}H_{15} \cdot CH_2 \cdot CN$ , das durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf und Dest. im Vakuum gereinigt wird. Kp.<sub>13</sub>  $140^{\circ}$ , D.<sup>15</sup> 0,959, D.<sup>20</sup> 0,963,  $[\alpha]_D = +61,20^{\circ}$ . Liefert mit  $KMnO_4$  Camphenilon. Das Nitril wird durch Kochen mit alkoh. KOH in ein Gemisch zweier Säuren  $C_9H_{13}O_2$  übergeführt, das gut kristallisiert, Kp.<sub>24</sub>  $185^{\circ}$ , F.  $100^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = +41,16^{\circ}$  zeigt und bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  nur wenig Camphenilon liefert u. daher ein Gemisch der Säuren  $C_9H_{14} : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (XVI.) und  $C_9H_{13} \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (XVII.) darstellen dürfte.

*Campheniliden-6-acetaldehyd*, *Campheniliden-6-äthanal* (VIII.). Man versetzt ein eiskaltes Gemisch von 120 g  $Na_2Cr_2O_7$  und 320 g  $H_2SO_4$ , das mit W. auf  $1\frac{1}{2}$  l verd. ist, allmählich mit einer Lsg. von 100 g Campheniliden-6-äthanol in seinem Volumen Bzl. Ausbeute 50% Aldehyd und 20% Camphencarbonsäure (berechnet auf angewandten Alkohol). Kp.<sub>12</sub>  $130^{\circ}$ , Kp.<sub>8</sub>  $124^{\circ}$ ; D.<sup>15</sup> 1,002,  $[\alpha]_D = +72,58^{\circ}$ . L. in A., Ä., Bzl., Lg.,  $CS_2$ ,  $CCl_4$  u. Chlf. Gibt mit  $NaHSO_3$  eine schon durch W. leicht zersetzliche Bisulfitverb. Wird durch KOH nicht verändert. Semicarbazon. Krystalle. Wl. in h. A. F.  $233^{\circ}$ . Oxim. Dicke Fl. Kp.<sub>15</sub>  $160^{\circ}$ . Gibt mit HCl in Ä. ein in Ä. unl. salzsaures Salz. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid wird das Oxim in *Camphencarbonsäurenitril* übergeführt. Kp.<sub>6</sub>  $132^{\circ}$ , Kp.<sub>10</sub>  $140^{\circ}$ ; D.<sup>15</sup> 0,987, D.<sup>20</sup> 0,983;  $[\alpha]_D = +110^{\circ}$ . Sd. alkoh. KOH hydrolysiert zu Camphencarbonsäureamid (s. u.). — *Diacetat der Hydratform des Campheniliden-6-acetaldehyds*,  $C_{10}H_{15} \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Der Aldehyd zeigte beim Kochen mit Acetanhydrid und staubfeinem Na-Acetat keine Enolisierung. Versetzt man jedoch 25 g 1%  $H_2SO_4$  enthaltendes Acetanhydrid bei höchstens  $45^{\circ}$  mit 30 g Campheniliden-6-acetaldehyd u.



zerstört nach beendeter Rk. die  $H_2SO_4$  mit Na-Acetat, so entsteht das Diacetat. Krystalle aus Ä. F. 54—55°, Kp.<sub>25</sub> 165°. Wird durch A. etwas zers. Zerfällt beim Aufbewahren unter Abspaltung von Acetanhydrid.

*Camphencarbonsäure (Campheniliden-6-essigsäure)*. Krystalle aus A. oder Bzl. F. 124—125°, Kp.<sub>10</sub> 181°. Geht durch mehrstdg. Kochen unter Rückfluß in reines semicyclisches *d,l-Camphen* (Kp. 158—160°, F. 45—46°) über, das durch Überführung in Campher und Campheroxim identifiziert wurde. Liefert mit  $KMnO_4$  in neutraler Lsg. Camphenilon (Methode zur Reindarst.) und Oxalsäure. Wird durch Na und Amylalkohol zu *d,l-Isocamphencarbonsäure (Campheniliden-6-essigsäure)* (XIX.), Krystalle aus Ä., F. 75—76° (unscharf), Kp.<sub>20</sub> 165—168°, reduziert. *Camphencarbonsäureäthylester*. Kp.<sub>23</sub> 150°, D.<sup>20</sup> 1,008. *Chlorid*. Aus der Säure und  $PCl_5$ . Kp.<sub>15</sub> 145°. *Amid*. Krystalle aus A. F. 192°. Wl. in Ä., l. in A. von 95 Vol.-%, daraus durch W. fällbar.

*ω-Methylcamphen (Campheniliden-6-äthan)*. Durch Reduktion des Campheniliden-6-acetaldehyds mit amalgamiertem Zn und HCl in der Wärme nach CLEMMENSEN. Teilweise racemisiert. Kp. 178°; D.<sup>16</sup> 0,884;  $[\alpha]_D = +4^\circ$ . Verschieden von dem *Homocamphen* von WALLACH u. WIENHAUS (LIEBIGS Ann. 353. 209; C. 1907. I. 1748). Bei der Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$  entstehen Camphenilon u. Oxalsäure neben wenig Oxycamphenilansäure und Camphencamphersäure. Wird durch Chromsäuregemisch, HCl-Gas und durch Erhitzen mit Essigsäure und  $H_2SO_4$  kaum angegriffen. Mit HBr-Gas entsteht *2-Brom-ω-methylcamphan* (XXVI.), Kp.<sub>17</sub> 108 bis 110°, D.<sup>15</sup> 1,175.

*Camphenbutenon (Campheniliden-6-pentenon)* (XII.). Aus Campheniliden-6-acetaldehyd und Aceton in Ggw. von Natriumäthylat. Dicke, gelbliche Fl. Kp.<sub>12</sub> 160°; D.<sup>16</sup> 0,980. L. in organischen Mitteln. Scheint sich nicht mit  $NaHSO_3$  zu verbinden. Wird durch Chromsäuregemisch u. Hypochlorite nicht angegriffen. Semicarbazon Am Licht leicht veränderliche Krystalle aus A. F. 220—221°. — *Camphenpentenon (Campheniliden-6-hexenon)* (XIII.). Darst. wie vorher. Gelbliches, dickes Öl. Kp.<sub>12</sub> 172 bis 175°; D.<sup>15</sup> 0,968. L. in organischen Mitteln. Verbindet sich nicht mit Bisulfit. Semicarbazon. Krystalle aus A. oder Essigester. F. 209—210°. Sehr veränderlich am Licht. — *Athenylcamphen (Campheniliden-6-propen)* (XIV.). Man versetzt die Mg-Verb. aus 24 g Mg und 135 g  $CH_3J$  mit 100 g Campheniliden-6-acetaldehyd u. dest. den entstehenden Alkohol zunächst im Vakuum, dann unter Atmosphärendruck, wobei Abspaltung von W. eintritt. Kp.<sub>10</sub> 85—90°, Kp. 203—205°; D.<sup>15</sup> 0,921, D.<sup>20</sup> 0,917;  $[\alpha]_D = +76,39^\circ$ . Beim Schütteln der Bzl.-Lsg. mit Chromsäuregemisch entstehen Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd. — *Propenylcamphen (Campheniliden-6-buten)*,  $C_6H_{14} : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2$ . Durch Zers. der aus Äthylmagnesiumbromid und Campheniliden-6-acetaldehyd entstehenden Mg-Verb. mit Salmiaklg. erhält man ein Gemisch von KW-stoff und Alkohol, das bei der Vakuumdest. ausschließlich den KW-stoff liefert. Kp. 230—232°, Kp.<sub>12</sub> 95—97°; D.<sup>15</sup> 0,919;  $[\alpha]_D = +70^\circ$ . Liefert bei der Oxydation in Bzl. mit Chromsäuregemisch Camphencarbonsäure, Essigsäure und Camphenilidenacetaldehyd. — *Butenylcamphen (Campheniliden-6-penten)*,  $C_6H_{14} : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ . Man zers. die analog dargestellte Mg-Verb. mit verd.  $H_2SO_4$  und dest. im Vakuum. Kp. 238—240°, Kp.<sub>15</sub> 110 bis 120°; D.<sup>15</sup> 0,905;  $[\alpha]_D = +80^\circ$ . Oxydation mit Chromsäuregemisch in Bzl. liefert Camphencarbonsäure und Campheniliden-6-acetaldehyd. — *Pentenylcamphen (Sesquicamphen, Campheniliden-6-hexen)* (XV.). Durch Zers. der aus n-Butylmagnesiumbromid und Campheniliden-6-acetaldehyd dargestellten Verb. mit Salmiaklg. wird fast ausschließlich Sesquicamphen erhalten, das durch Dest. über Na gereinigt wird. Bewegliche, fast geruchlose Fl. Kp. 255°, Kp.<sub>10</sub> 140°; D.<sup>15</sup> 0,900;  $[\alpha]_D = +73,5^\circ$ . Swl. in A. Verhält sich bei der Oxydation wie die vorhergehenden Verb. (Ann. de Chimie [9] 12. 193—264. Sept.-Okt. 1919. 265—363. Nov.-Dez. 1919.) RICHTER.



V. Grignard, E. Bellet und Ch. Courtot, *Einwirkung von Cyan und seinen Halogenderivaten auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen. Neue Methoden zur Synthese von Nitrilen und Ketonen. Neue Methode zur Einführung eines Halogens in ein organisches Molekül. II.* (Schluß von Ann. de Chimie [9] 4. 28; C. 1916. I. 52.) Wenngleich den Spekulationen der Vff. über die Konst. des fl. und gasförmigen Chloreycans (vgl. GRIGNARD und BELLET, C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 457; C. 1914. I. 1259) durch den kürzlich von MAUGUIN und SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 474; C. 1919. III. 989) erbrachten Beweis, daß nur ein fl. Chloreycan existiert, der Boden entzogen ist, so bleiben doch ihre Ansichten über die Tautomerisierung des Chloreycans unter dem Einfluß von Reagenzien davon unberührt.

Einwirkung von Cyan auf Organomagnesiumverbindungen. Allgemeine Methode der Synthese von Nitrilen. Phenylmagnesiumbromid liefert in einer Ausbeute von 75% Benzoutril, Isoanilmagnesiumbromid in einer Ausbeute von 62% Isocapronitril. — Phenylpropylbromid wurde nach dem Verf. von NORRIS in 94%ig. Ausbeute erhalten. Kp.<sub>10</sub> 104°. — Phenylbutyronitril. Farblose Fl., Kp.<sub>10</sub> 129—131°, Ausbeute 69%. — Bromcyclohexan. Cyclohexanol löst sich leicht in 5 Th. k. HBr (D. 1,49). Beim Erhitzen trennt sich die Fl. in 2 Schichten, deren obere aus Bromcyclohexan besteht. Setzt man das Erhitzen zu lange fort, so können erhebliche Mengen Cyclohexen entstehen; dies gilt auch für die Darst. der Brommethylecyclohexane. Ausbeute bis zu 90%. Kp.<sub>20</sub> 61—62°. — *o*-Brommethylcyclohexan. Ausbeute 50%, Kp.<sub>18</sub> 62—63°. — *m*-Brommethylcyclohexan. Ausbeute ca. 80%, Kp.<sub>20</sub> 71°. — *p*-Brommethylcyclohexan. Ausbeute ca. 80%, Kp.<sub>20</sub> 68°. — Hexahydrobenzonitril. D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,913, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,453. — *o*-Methylhexahydrobenzonitril. D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,920, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,455. Liefert bei langem Erhitzen mit 40%ig. alkoh. KOH *o*-Methylhexahydrobenzoesäure, Kp.<sub>12</sub> 129—131°. — *o*-Methylhexahydrobenzylamin. Farblose Fl. von aprikosenartigem Geruch. Kp.<sub>80</sub> 103—105°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,873, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,451. — *m*-Methylhexahydrobenzonitril. D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,887, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,449. Bei mehrtäglichem Erhitzen mit 40%ig. alkoh. KOH entsteht *m*-Methylhexahydrobenzoesäure, Kp.<sub>16</sub> 135—137°. — *m*-Methylhexahydrobenzylamin. Kp.<sub>80</sub> 113—115°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,863, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,469. — *p*-Methylhexahydrobenzonitril. Fl. von unerträglichem Geruch. D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,898, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,448. — *p*-Methylhexahydrobenzoesäure. F. 110—111°. — *p*-Methylhexahydrobenzylamin. Kp.<sub>80</sub> 114—116°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,860, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,460. — Die Magnesiumverb. des festen Pinenechlorhydrats liefert in 30%ig. Ausbeute *d*-Isocamphancarbonsäurenitril, im Gemisch mit *l*-Camphancarbonsäurenitril (vgl. BARBIER, GRIGNARD, Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 26; C. 1914. I. 666). Krystalle aus wss. Methylalkohol. F. 155—158°.  $\alpha_D = +1,0^\circ$  (in 12,3%ig. methylalkoh. Lsg.). Bei mehrtäglichem Erhitzen mit 50%ig. alkoh. KOH entsteht *l*-Camphancarbonsäure vom F. 88—89°.

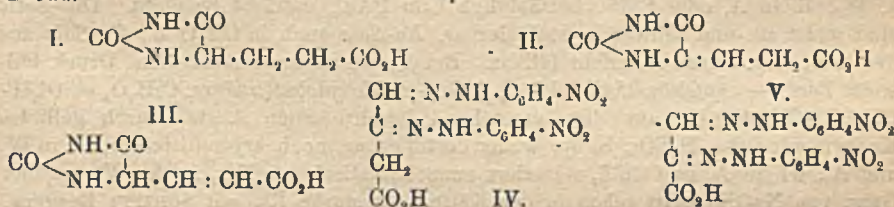
Einwirkung von zwei Molekülen Organomagnesiumverbindung auf Chloreycan. Neue Methode der Synthese von Ketonen. Zur Darst. von Ketonen versetzt man die Lsg. von etwas mehr als 1 Mol. Chloreycan allmählich mit 1 Mol. Magnesiumverb., überläßt das Reaktionsprod. unter Kühlung und Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit einige Stdn. sich selbst und destilliert zur Entfernung überschüssigen Chloreycans den größten Teil des Ä. ab. Alsdann fügt man ohne weitere Vorsichtsmaßregeln einen Überschuß der zweiten Magnesiumverb. hinzu und erhitzt unter Zusatz von Toluol oder Bzl. 3—4 Stdn. auf 80—90°. Zers. man nun die Magnesiumverb. mit eiskalter verd. HCl, so erkennt man deutlich, daß die Rk. in 2 Phasen verläuft, indem zunächst salzsaures Ketimid, dann das Keton entsteht. — Benzophenon wurde so in einer Ausbeute von 80% (bezogen auf Chloreycan) erhalten. — 4,4'-Dimethylbenzophenonimidhydrochlorid. Nadeln aus Chlf. + Ä. Zersetzt sich bei 180—190°, ohne zu schm.; ll. in Chlf. Liefert beim Kochen



mit *W.* 4,4'-Dimethylbenzophenon. Ausbeute, bezogen auf Chloreyan, 80%. Kry-  
stalle aus *A.*, F. 94–95°. — 2,2'-Dimethylbenzophenon. Ausbeute 73%. Prismen  
aus *A.*, F. 72°; ll. in organischen Mitteln außer in *Lg.* Das Oxim läßt sich nur  
mit einem großen Überschuß von Hydroxylamin und Kali darstellen. Prismen aus  
*A.*, F. 105°. —  $\alpha,\alpha'$ -Dinaphthylketon. Ausbeute 55%. Nadeln, F. 102–103°. —  
2,4'-Dimethylbenzophenon. Ausbeute 55%, Kp.<sub>15</sub> 186–189°. — Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-  
keton. Ausbeute 55%. Prismen, F. 75°. (Ann. de Chimie [9] 12. 364–93. Nov.-  
Dez. 1919.)

RICHTER.

**Henry Drysdale Dakin**, *Über Aminosäuren*. (Bericht an das Medical Research  
Committee.) Teil II. *Oxyglutaminsäure*. (Teil I. vgl. Biochemical Journ. 12. 290;  
C. 1919. I. 817.) I. Die Synthese von inaktiver  $\beta$ -Oxyglutaminsäure und  
verwandten Substanzen. Die Darst. von  $\beta$ -Oxyglutaminsäure aus dem *Acetyl-*  
*derivat des  $\beta$ -Oxyglutarsäureanhydrids* (BLAISE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 1013;  
C. 1903. II. 1315) durch Bromieren u. nachfolgende Behandlung mit  $\text{NH}_3$  gelang  
nicht; die erste Stufe schien zwar glatt vor sich zu gehen, aber bei Entfernung des  
Br durch  $\text{NH}_3$  trat kein  $\text{NH}_3$  ein. — Aus  $\alpha$ -Isonitrosoacetoncarbonsäureester,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , konnten durch Reduktion auf verschiedenen  
Wegen nur kleine Mengen, durch Anwendung der STRECKERschen Rk. auf *Äpfel-*  
*säurehalbalddehyd* nur Spuren der gewünschten Säure erhalten werden. Die besten  
Ausbeuten wurden aus *Glutaminsäure* auf folgendem Wege erhalten: Glutamin-  
säure  $\xrightarrow{\text{KCNO}}$   $\alpha$ -Uraminoglutaminsäure  $\xrightarrow{\text{HCl}}$  Hydantoinpropionsäure  $\xrightarrow{\text{Br in Eg.}}$   
Hydantoin- $\beta$ -brompropionsäure  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  Hydantoinacrylsäure  $\xrightarrow{\text{Ba(OH)}_2}$   $\beta$ -Oxyglut-  
aminsäure. — Verschiedene andere Verss. zur Darst. der Säure blieben erfolglos.  
— Im Anschlusse daran wurde auch die Darst. von *Oxyasparaginsäure* unternommen  
und durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Bariumchlormalat durchgeführt; die erhaltene Säure  
hat ganz andere Eigenschaften, als die von SKRAUP u. von NEUBERG beschriebenen  
Prodd.



*Hydantoinpropionsäure* (I.). Die früher (Amer. Chem. Journ. 44. 48; C. 1910.  
II. 553) für die Darst. gegebene Vorschrift wurde nur wenig abgeändert; es ist  
dabei direktes Verdampfen des zur Extraktion des Rohprod. benutzten *A.* ohne  
vorherige Verdünnung mit *W.* zu vermeiden, da sonst, vielleicht infolge Ester-  
bildung, häufig ein unkrystallisierbares Prod. entsteht. — *Hydantoin- $\beta$ -brompropion-*  
*säure*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , scheint durch sekundäre Anlagerung von  $\text{HBr}$  an ein unge-  
sättigtes Zwischenprod., die *Hydantoin- $\beta,\gamma$ -propenylsäure* (II.) zu entstehen. Die  
besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn zur h. bereiteten *Lsg.* von 17,2 g *Hydan-*  
*toinpropionsäure* in 30 cem *Eg.* 35 cem vorher bei 0° mit  $\text{HBr}$  gesättigter *Eg.*, dann  
nach Kühlung 16 g  $\text{Br}$  zugesetzt u. das Ganze im verschlossenen Gefäß 1–2 Stdn.  
auf 60–70° erwärmt wurde. Rein weiße Würfel und rhombische Prismen (aus sd.,  
30%/ig.  $\text{HBr}$ ; bei Krystallisation aus *W.* tritt geringe Zers. unter Gelbfärbung ein),  
F. 228–300° unter Aufschäumen und Braunfärbung, ll. in h. *W.*, wl. in k. *W.*  
(leichter in Essigsäure),  $\text{Ä.}$  und  $\text{Chlf.}$  Die Dämpfe der vorher mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  
Zinkstaub gemischten Substanz geben starke Pyrrolrk. Die Verb. ist leicht hydro-  
lysierbar durch starke  $\text{NaOH}$ , beständiger gegen  $\text{NH}_3$ . Mit Überschuß von Pyridin  
auf 100° erhitzt, spaltet sie neben  $\text{Br}$  auch  $\text{CO}_2$  ab unter Übergang in eine neu-



trale Verb., F. über 270°. — *Hydantoin- $\beta$ , $\gamma$ -propenylsäure*,  $C_6H_6O_4N_2$  (s. o.), aus dem bei direkter Bromierung von Hydantoinpropionsäure in Eg. erhaltenen Gemisch mit der vorigen Säure durch Behandlung mit Zinkstaub und W. Schwefelgelbe, hexagonale Prismen (aus W.), F. 222—223°, gibt mit Diazobenzolsulfosäure in Ggw. von NaOH stark kirschrote Färbung, mit  $\beta$ -Naphthol und Überschuß von konz.  $H_2SO_4$  hellgelblichgrüne Lsg., die bei gelindem Erwärmen plötzlich violettrot wird, mit ammoniakalischem  $AgNO_3$  sehr geringe oder keine Reduktion, Pyrrolrk. — *Hydantoin- $\beta$ -chlorpropionsäure*,  $C_6H_6O_4N_2Cl$ , aus in rauchender HCl gel. Hydantoinpropionsäure durch Einw. von Br bei 95°, farblose, rechteckige Tafeln (aus 20%ig. HCl). — *Hydantoinacrylsäure*,  $C_6H_6O_4N_2$  (III.), bei 3—4-stdg. Kochen der Hydantoinbrompropionsäure mit W. unter Rückfluß, Rosetten schwefelgelber Nadeln (aus W.), F. 256—258° unter Aufschäumen, swl. in Essigsäure, A. und Essigester, reduziert ammoniakalische  $AgNO_3$  beim Kochen,  $HgCl_2$  nicht, ohne Einw. auf Phenylhydrazin; Br u. HBr werden in der Kälte langsam, in der Wärme schnell angelagert; mit Diazobenzolsulfosäure und NaOH kirschrote Färbung. —  *$\beta$ -Oxyglutaminsäure*,  $C_5H_8O_5N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus der vorigen durch Kochen mit  $Ba(OH)_2$  und W., bis die Abspaltung von  $NH_3$  beendet ist (5—6 Stdu.). Die Abscheidung erfolgt nach der im ersten Teile (l. c.) für die natürliche Säure beschriebenen Methode über das Ag-Salz. Die Säure u. ihre Salze verhalten sich entsprechend den für die natürliche Verb. (aus Casein) gemachten Angaben, bis auf die fehlende optische Aktivität und die anscheinend etwas grünlichere Farbe des Cu-Salzes. Neu ist das *Strychninsalz*, rosettenförmig angeordnete Nadeln, ll. in W. oder Methylalkohol, weniger ll. in A. oder Butylalkohol.

*$\gamma$ -Diäthoxy- $\beta$ -oxybuttersäure*,  $(C_2H_5O)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus  *$\gamma$ -Diäthoxyacetessigester* (vgl. DAKIN u. DUMLEY, Journ. Chem. Soc. London 105. 2453; C. 1915. I. 37) durch Na-Amalgam in Ggw. von A. und W., Öl von saurem Geruch, Kp., 120°, mit wenig W. mischbar, bei Verdünnung gefällt, schließlich l. in ca. 6 Tln. k. W., ll. in Ä. oder Chlf., beträchtlich l. in P.Ae., entfärbt Br nicht. Die Salze sind meist sl. und schwer krystallisierbar, *Na-Salz* auch in  $CH_2O$  ll., *Zn-Salz* aus der wss. Lsg. durch A. nicht fällbar. Bei Dest. unter vermindertem Druck teilweise Zers. — *Äpfelsäurehalbaldhyd*,  *$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -aldehydobuttersäure*,  $C_4H_6O_4 = OCH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus dem vorstehend beschriebenen Acetal durch gelindes Kochen mit 0,2-n.  $H_2SO_4$ , Sirup, weder destillierbar, noch krystallisierbar, ll. in W. und Ä., swl. in Ä. und Chlf., reduziert ammoniakalische  $AgNO_3$  in der Wärme, bei Ggw. von NaOH sofort schon in der Kälte, gibt starke Rk. mit SCHIFFS Reagens, wird durch Bromwasser leicht oxydiert, auch durch Erwärmen mit Überschuß von NaOH in inaktive Äpfelsäure verwandelt. Mit Phenylhydrazinen reagiert die Verb. leicht, doch sind die Prodd. außer demjenigen mit p-Nitrophenylhydrazin wenig erfreulich; mit Semicarbazidchlorhydrat in wss. Lsg., am besten ohne Zusatz von Alkali, entsteht ein in Prismen krystallisierbares *Semicarbazon*,  $C_6H_8O_4N_3$ , F. 211°, unter Aufschäumen.

*$\beta$ -Äthoxyglutaconsäureester* lieferte bei Reduktion mit Na-Amalgam hauptsächlich  *$\beta$ -Oxyglutarsäure*. — Aus  *$\alpha$ -Nitrosoacetondicarbonsäureester* und *Orthoameisensäureester* entstand nach Zusatz eines sauren Katalysators (Acetylchlorid oder wenig alkoh. HCl) in lebhafter Rk. zwar anscheinend der gewünschte  *$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -äthoxyglutaconsäureester*, aber gemischt mit dem Ausgangsmaterial, in das er leicht zurückverwandelt zu werden scheint. So wird auch  *$\beta$ -Äthoxyglutaconsäureester* durch überschüssiges Amylnitrit in Ggw. von alkoh. HCl leicht unter Abspaltung der Äthylgruppe in *Oxyisoxazoldicarbonsäureester* übergeführt.

II. Die p-Nitrophenylosazone von Äpfelsäurehalbaldhyd und Tartronsäurehalbaldhyd. Für die Auffassung der aus Casein erhaltenen neuen Aminosäure als  *$\beta$ -Oxyglutaminsäure* war besonders der Umstand maßgebend ge-



wesen, daß durch Oxydation daraus ein Aldehyd entstand, der mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein gut definiertes Osazon lieferte (vgl. *Biochemical Journ.* 12. 290; C. 1919. I. 817). Diese Verb., das *p*-Nitrophenylosazon des Äpfelsäurehalbdehids (IV.) wurde nun auch aus dem Verseifungsprod. des Halbaldehydacetals, des  $\gamma$ -Diäthoxyacetessigesters, hergestellt. Sein F., sehr wechselnd je nach Art des Erhitzens, wurde bei schnellem Erhitzen bei 297–299° (korr.) gefunden; es ist fast unl. in W., A., Ä., Chlf., ll. in h. Nitrobenzol, aus dem es in dicken, tiefbraunroten, prismatischen Nadeln krystallisiert, und in Pyridin, mit dem es ein Salz bildet; alkoh. NaOH färbt es blau. — Das niedrigere Homologe, das *p*-Nitrophenylosazon des Tartronsäurehalbdehids (V.), wurde aus der nach FENTON (*Journ. Chem. Soc. London* 87. 813; C. 1905. II. 456) gewonnenen Lsg. dieses Aldehyds erhalten. F. 310° (korr.), in sd. Nitrobenzol viel weniger l., als das vorige, daraus in feinen, meist zu Rosetten gelagerten Nadeln krystallisierend, wl. in A., Ä. und Chlf., ll. in Pyridin unter Salzbildung, färbt alkoh. NaOH intensiv blau. Das gleiche Osazon wurde auch aus den Oxydationsprodd. der synthetischen *Oxyasparaginsäure* erhalten. — III. Optische Aktivität der natürlichen  $\beta$ -Oxyglutaminsäure. Es ergab sich  $[\alpha]_D^{20}$  in 4%ig., wss. Lsg. = ca. 0,8°, dagegen in 2%ig. Lsg. in 20%ig. HCl = 16,3°. Die Drehung des K-Salzes ist an sich nicht feststellbar, nach Zusatz von Uraniumnitrat dreht die Lsg. stark nach links. Beim Trocknen der freien Säure bei 105° verliert sie W. unter Übergang in die in wss. Lsg. stark linksdrehende *Oxypyrrolidoncarbonsäure*.

IV. Alkaloidsalze der  $\beta$ -Oxyglutaminsäure und verwandter Säuren. Diese Salze können besser als die Metallsalze zur Identifizierung dienen. *Strychninsalz der d- $\beta$ -Oxyglutaminsäure*, krystallisiert am besten aus Butylalkohol mit wenig W. (feine, prismatische Nadeln, aus W. beim Eindunsten lange, gestreifte Nadeln), wird bei 165–175° zu einer opaken, wachsartigen M., die erst bei ca. 245° ohne Gasentw. zu braunem Öl schm.,  $[\alpha]_D^{20}$  = –26,3° (c = 1,67). — *Brucinsalz der d- $\beta$ -Oxyglutaminsäure*, aus W. in wasserhaltigen Nadeln, bei 90° erweichend, F. ca. 110°, aus trockenem Methylalkohol wasserfreie Nadeln, Zers. oberhalb 200°, äußerst ll. in W. u. A., fast unl. in Aceton;  $[\alpha]_D^{20}$  = –25° (c = 1). — *Strychninsalz der d-Glutaminsäure*, beginnende Zers. oberhalb 200°, F. 225–230°, sl. in W., so gut wie unl. in trockenen Alkoholen;  $[\alpha]_D^{20}$  = –25,5° (c = 2). — *Brucinsalz der l-Glutaminsäure*, lange, dicke, prismatische, wasserhaltige Nadeln aus W., F. ca. 101° nach vorherigem Erweichen, wasserfrei aus CH<sub>4</sub>O, rhombische Prismen, langsame Zers. oberhalb 170° ohne F. bis ca. 240°;  $[\alpha]_D^{20}$  = –23° (c = 2 [wasserfrei]). — *Strychninsalz der l-Asparaginsäure*, sl. in W., daraus in Krusten erhältlich, die scheinbar dicke Prismen, in Wirklichkeit Massen feiner, verfilzter Nadeln sind, in Löslichkeit sehr ähnlich dem Glutaminsäuresalz, F. ca. 252–255° (Gasentw.);  $[\alpha]_D^{20}$  = –28,3° (c = 1,164). — *Brucinsalz der l-Asparaginsäure*. Aus W. mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O, die bei 90° erweichen, in zunächst wachsartigen, dann erhärtenden Prismen in feinen Nadeln auf Zusatz von Essigester zur methylalkoh. Lsg., mäßig l. in A., weniger l. in Butylalkohol, unl. in Aceton. F. des wasserhaltigen Salzes ca. 100° (Erweichen 96°); das wasserfreie erleidet oberhalb 200° Zers.;  $[\alpha]_D^{20}$  = –28,4° (c = 1,702 [wasserfrei]). — *Strychninsalz der l- $\alpha$ -Pyrrolidoncarbonsäure*, aus W. verfilzte MM. feiner Nadeln, ll. in A., Butylalkohol und Chlf., wl. in Aceton; enthält Krystallwasser, das bei 100° entweicht, F. wasserfrei unbestimmt u. unvollständig bis ca. 245°;  $[\alpha]_D^{20}$  = –26,7° (c = 2,74). — *Brucinsalz der l- $\alpha$ -Pyrrolidoncarbonsäure*, aus Aceton in gut ausgebildeten Prismen, Zers. von 140° an, F. 180–195° (Gasentw.),  $[\alpha]_D^{20}$  = –31,5° (c = 5).

V. Identifizierung der  $\beta$ -Oxyglutaminsäure unter den Spaltprodukten von Glutenin und Gliadin. Wie früher (l. c.) aus Casein, konnte auch aus den beiden genannten pflanzlichen Proteinen nach längerem Kochen mit verd.







Butylalkohol, der 2—3% HCl enthält, das Anthocyanin. (Biochemical Journ. 14. 73—74. Februar. [13/1.] London, King's College, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

**Frederick William Foreman**, *Eine neues Verfahren zur Darstellung von Aminosäureestern. Zusammensetzung des Caseinogens*. Das Verf., das zur Gewinnung der Ester aus den bei Säurespaltung der Eiweißstoffe erhaltenen Aminosäuren dient, besteht wesentlich in folgenden Prozessen: Die Aminosäuren werden in ihre trockenen Pb-Salze verwandelt, diese in absol. W. suspendiert und durch Sättigen mit trockenem HCl verestert. Nach Beseitigung der freien HCl, teils durch Eindampfen der Fl. auf die Hälfte bei 40° und 15 mm, weiterhin durch Zusatz von mit trockenem NH<sub>3</sub> gesättigtem absol. A. und Verjagen des A. bei 40° u. 15 mm werden die Chlorhydrate der Ester in trockenem Chlf. aufgenommen, die Ester durch Schütteln mit trockenem BaO in Freiheit gesetzt und nach Verjagen des Chlf. (40°, 15 mm) in absol. Ä. aufgenommen, worauf die Fraktionierung in üblicher Weise erfolgt. Das Verf. kann anscheinend noch dadurch verbessert werden, daß vorher nach dem Kalk-A.-Verf. (vgl. Biochemical Journ. 9. 463; C. 1916. 1. 1097 die Säuren, welche in A. unl. Ca-Salze bilden, entfernt werden.

Die Zus. des Caseins (Caseinogens) ist durch die Unterss. des Vfs. im Verein mit denjenigen von VAN SLYKE, OSBORNE und GUEST nunmehr so weit ermittelt, daß die quantitativ bestimmten Spaltprodd. mit Einschluß eines bei der Spaltung mit HCl verbliebenen Rückstandes, der wahrscheinlich Peptidnatur hat, 97,36% ausmachen, u. zwar Glycin 0,45, Alanin 1,85, Valin 7,93, Leucine 9,7, Prolin 7,63, Phenylalanin 3,88, Glutaminsäure 21,77, Asparaginsäure 1,77, neue Sirupe 14,34, Lysin 7,62, Histidin 2,5, Arginin 3,81, Tryptophan 1,5, Serin 0,5, Tyrosin 4,5, Oxyprolin 0,23, Diaminotrioxydodekansäure 0,75, NH<sub>3</sub> 1,61, S 0,76, P 0,85%. (Biochemical Journ. 13. 378—97. Dez. [29/10.] 1919. Cambridge-Univ., School of Agric., Inst. for the Study of Animal Nutrition.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

**Kurt Stern**, *Über negative Osmosen und verwandte Erscheinungen*. Die aus dem üblichen Schema der osmotischen Erscheinungen herausfallende, in verd. und konz. Lsgg. von Säuren auftretende negative Osmose, d. h. eine der normalen Osmose entgegengesetzte Flüssigkeitsbewegung, kommt wahrscheinlich auch an pflanzlichen Protoplasmanembranen vor und wurde deshalb vom Vf. näher untersucht. An Schweinsblasenmembranen geben anscheinend alle freien Säuren negative Osmosen, jedoch nicht alle sauer reagierenden Salze. Ferrinitrat u. Goldtrichlorid geben zwar negative Osmosen, aber Cuprinitrat u. Thoriumnitrat positive. Während zwischen Pikrinsäure und Oxalsäure in isotonischen, geringen Konz. zu beiden Seiten einer Schweinsblasenmembran keine merkliche Osmose stattfand, trat bei Verdünnung der einen Säure, z. B. auf  $\frac{1}{2}$ , eine deutliche Osmose zur verdünnteren Lsg. auf. Um die negative Osmose zu erklären, hat man sie als Elektroosmose aufgefaßt. Man muß dazu das Auftreten von Membranströmen annehmen.

Es könnten nun auch an pflanzlichen Plasmamembranen solche Ströme auftreten, die man sich z. B. durch Oxydation, bezw. Reduktion von Stoffen zu beiden Seiten der Membran dauernd unterhalten vorstellen kann. Indem nun diese Membranströme elektroosmotisch W. befördern, wird ein Teil der elektrischen Energie in die mechanische Energie der Wasserbewegung verwandelt. Damit ist ein Mechanismus gegeben, der unter Arbeitsleistung stattfindende Wasserauscheidung erklären kann. Durch Durchsenden elektrischer Ströme durch pflanzliche Diaphragmen, z. B. Weidenzweigstückchen, konnte Vf. solche elektroosmotische Wasser



bewegungen gegen den hydrostatischen Druck erzielen. Bei annähernder Berechnung der Wassermengen, die durch elektrische Ströme von der Größenordnung, wie man sie an pflanzlichen Protoplasmamembranen erwarten darf, gefördert werden könnten, zeigte sich, daß sie der Größenordnung nach in stände sind, auch die größten beobachteten Blutungsmengen zu erklären. — Die Verss., das V. negativer Osmosen an pflanzlichen Protoplasten direkt zu beweisen, haben bisher noch kein eindeutiges Ergebnis gebracht. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 37. 334—43. 23/12. [2/10.] 1919. Berlin-Lichterfelde, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie.) KEMPE.

**A. Pütter**, *Der Umsatz der Aminosäuren und die physiologische Rolle ihrer Umsetzungsprodukte* wird an Hand der neueren Literatur besprochen. Es sind besonders die Methylierung der Aminosäuren, das Cholin und seine Verwandten, die Decarboxylierung der Aminosäuren, die proteinogenen Amine u. Hormone behandelt. (Naturwissenschaften 8. 88—93. 30/1. Bonn.) KEMPE.

**Eilh. Alfred Mitscherlich**, *Das Liebig'sche Gesetz vom Minimum und das Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren*. Eine zusammenfassende Darst. der von Vf. in den Landw. Jahrb. hierüber veröffentlichten Arbeiten. (Naturwissenschaften 8. 85—88. 30/1. Königsberg i. Pr.) KEMPE.

**H. Colin**, *Entstehung und Umformung des Inulins in den Topinamburknollen*. Das Inulin bildet sich im Stengel aus den in den Blättern entstandenen, meist rechtsdrehenden Zuckern und wird in den Knollen abgelagert, wo die Polymerisation vollendet wird. Es war experimentell nicht nachzuweisen, ob die Synthese durch ein eigenes Ferment veranlaßt wird. Es war nicht möglich, Zwischenstufen nachzuweisen oder Zwischenprodd. zwischen Glucose u. Inulin zu isolieren. Die Zus. junger und ausgewachsener Knollen ist identisch. Ende Herbst beginnt die Umformung des Inulins in den Knollen: die Linksdrehung schlägt deutlich um, das Verhältnis Glucose zu Lävulose im Gesamtzucker nimmt zu, ebenso der Anteil der durch *Sucrase* hydrolysierbaren Kohlenhydrate. Bei der Keimung ist in den Knollen nur noch sehr wenig Inulin anwesend. Durch das *Invertin* des Saftes ist es in Saccharosen u. Lävulosen abgebaut und in die Stengel abgewandert. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 37. 121—26. Okt. 1919.) HARTOGH.

**H. v. Euler** und **O. Svanberg**, *Einfluß der Temperatur und der Acidität auf die Bildung von Saccharase*. Die Vf. haben durch eingehende Verss. für eine Hefe ein Temperaturoptimum der Saccharaseb. bei 26—30° festgestellt. Bei 35° findet gar keine B. von Saccharase mehr statt. Von der Acidität der Lsg. ist die Bildung des Enzyms stark abhängig, und zwar fallen das Maximum der Bildung und der Wirksamkeit des Enzyms nahe zusammen. Bei höherer Acidität als  $p_H = 2$  machte sich eine zeitliche Zerstörung der Saccharase geltend, während andererseits noch bei  $p_H = 6-7$  die B. des Enzyms etwa 90% der bei optimaler Acidität beobachteten betrug. Die  $p_H$ -Bestimmung wurde elektrometrisch nach der Methode von SÖRENSEN-MICHAELIS vorgenommen. Der Saccharasegehalt wird bei frischer, lebender Hefe durch mehrstündiges Auswaschen mit Leitungswasser von 10° nicht geändert. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 23. 32 Seiten. 6/11. [23/4.\*] 1919. Sep. v. Vf. Stockholm.) GÜNTHER.

**Harold Raistrick**, *Untersuchungen über das Ringspaltungsvermögen der Bakterien*. Teil I. *Eine quantitative Untersuchung der aeroben Zerlegung von Histidin durch Bakterien*. (Bericht an das Medical Research Committee.) In einer Lsg. von 0,2% Histidin in RINGERSCHER Lsg. wurden in waschflaschenartig gestalteten Kolben *Paratyphusbacillus A* u. *B*, *Bac. faecalis alkaligenes*, *Bac. pyocyaneus* und *Bac. proteus vulgaris* gezüchtet. Durch Best. von Gesamt-N,  $NH_3$ -N und Aminosäure-N ließ sich Art und Grad der Umsetzung berechnen. Für *Proteus* ergab sich B. von  $NH_3$  lediglich aus dem N der Seitenkette, so daß diesem Organismus



wahrscheinlich die Fähigkeit der Aufspaltung des Imidazolringes fehlt. Alle anderen untersuchten Arten bildeten dagegen sowohl aus dem Seitenketten-N als aus Kern-N  $\text{NH}_2$ . (Biochemical Journ. 13. 446—58. Dez. [10/11.] 1919. Cambridge, Biochem. Lab.)

SPIEGEL.

**Leslie Herbert Lampitt**, *Stickstoffstoffwechsel bei Saccharomyces cerevisiae*. I. Untersuchung der Faktoren, welche die Assimilation von Stickstoff aus Aminosäuren durch Hefe beeinflussen. Die EHRLICHSche Theorie der B. von Alkoholen aus Aminosäuren bei der Gärung wurde durch quantitative Verss. mit *Leucin* und *Asparagin* [bestätigt. Ein Überschuß an Hefe bedingt die Entfernung der größten Gesamtmenge N. Während aktiver Gärung ist die Menge des von der einzelnen Zelle assimilierten N um so größer, je größer der Vermehrungskoeffizient ist. Lebhaftige Vermehrung kann zu einer Erniedrigung des N-Koeffizienten auch bei Ggw. von viel verwertbarem N führen. Der endgültige N-Koeffizient ist von Anfangskoeffizienten unabhängig und strebt zu einem für alle Vermehrungsbedingungen konstanten Werte hin. — II. Mechanismus der Extraktion von Stickstoff aus Aminosäuren durch Hefe. Die EFFRONTsche *Amidase* erzeugt aus *Asparagin* nicht nur, wie schon durch ihn festgestellt, eine flüchtige Säure, sondern auch eine nichtflüchtige, wahrscheinlich *Äpfelsäure*. Äpfelsäure als solche wird von Hefe nicht angegriffen, ihr  $\text{NH}_4$ -Salz dagegen bei der Gärung vollständig unter B. von A. zerstört. *Propionsäure*, die nach EFFRONT bei obiger Rk. entsteht, ist nicht vergärbbar, ihr  $\text{NH}_4$ -Salz nur schwer.

III. Einfluß der verwertbaren Aminosäuren und des Zuckers auf die N-Assimilation der Hefe. Die Fermenttätigkeit ist von wesentlicher Bedeutung für die Assimilation. Beide Wrkgg. gehen nicht parallel, aber jene regt diese an, die dann weiter vor sich gehen kann, nachdem die zymatische Tätigkeit beendet ist. Bei übermäßiger Stärke der letzteren kann die N-Assimilation gering sein. — IV. Anscheinende Ausscheidung von Stickstoff durch die Hefe. Als „N-Ausscheidung“ wurde die während der Gärung ständig vor sich gehende Abgabe von N seitens der Hefe an die Fl. bezeichnet. Diese Abgabe ging in einzelnen Fällen bis zu 33% des Hefe-N; bei noch größerem Verlust trat Erschöpfung der Zelle ein. Diese Ausscheidung hängt vom Leben der Zelle ab und geht auch bei N-Assimilation vor sich. Die dabei ausgeschiedenen Stoffe können von der Hefe unter geeigneten Bedingungen als N-Quelle benutzt werden. Vermehrung des für die Gärung verwertbaren Zuckers steigert die Geschwindigkeit der Ausscheidung, besonders in den Grenzen von 1—5%. Zymatische Tätigkeit ist dafür erforderlich, doch gehen beide nicht parallel; auch hört die N-Ausscheidung nicht sofort mit Erlöschen der zymatischen Tätigkeit auf. (Biochemical Journ. 13. 459—86. Dez. [14/11.] 1919. Univ. von Birmingham, Dep. of Chem. of Fermentation.)

SPIEGEL.

**H. v. Euler und N. Florell**, *Über das Verhalten einiger Farbstoffe zu Hefezellen*. Farbstoffe werden von lebender Hefe in zweifacher Weise gebunden. Erstens können die Farbstoffe in die Zelle eindringen u. darin chemisch gebunden oder durch ihre Löslichkeit nach dem Verteilungssatze festgehalten werden. In diesem Falle erscheinen die Zellen in der Regel bei mikroskopischer Beobachtung gefärbt. Zuweilen können Farbstoffe an der Zelloberfläche durch Rk. mit den Eiweißstoffen daseibst oder durch Adsorption festgehalten werden. Im auffallenden Lichte erscheinen die Zellen dann gefärbt, doch ist die Farbschicht oft so dünn, daß die Zellen im durchfallenden Lichte bei mikroskopischer Beobachtung farblos erscheinen. Die Oberflächenadsorption ist bei den untersuchten Farbstoffen und Hefen häufiger aufgetreten als das Eindringen in die Zelle; oftmals tritt beides gleichzeitig auf. Die Größe der Adsorption ist von der Vorbehandlung der lebenden Hefe, besonders vom Waschen derselben, stark abhängig. Das Eindringen des



Farbstoffs in die Zelle und die Oberflächenadsorption sind nicht nur von der Konz. des Farbstoffs und der Temp., sondern auch von der Acidität (dem  $p_H$ -Werte) der Lösung abhängig. Ferner wird die Farbstoffaufnahme durch die Gärtätigkeit der Hefe, also durch die gleichzeitige Anwesenheit eines gärfähigen Zuckers beeinflusst, ähnlich wie dies für die Aufnahme von Giften, wie Cyclamin und Toluol festgestellt ist. Wenn man unter Vitalfärbung eine Farbstoffaufnahme ins Innere der Zelle ohne Schädigung der Gärkraft, also ohne Giftwrkg. versteht, so geben die mitgeteilten Verss. mit Chrysoidin, Janusblau, Ponceau 3 R u. Methylenblau keine sichere Stütze für die Möglichkeit einer Vitalfärbung bei Mikroorganismen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 18. 27 Seiten. 31/3. 1919. [13/11.\* 1918.] Sep. v. Vf. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) GÜNTHER.

H. v. Euler und S. Heintze, *Über die  $p_H$ -Empfindlichkeit der Hefegärung*. Vf. haben die Aciditätsempfindlichkeit einer Oberhefe endgültig festgestellt. Die Gärung wurde in der Mehrzahl der Fälle volumetrisch verfolgt, indem die in Erlenmeyerkölbchen entwickelte  $CO_2$  durch Capillarröhren in fein graduierte Gasbüretten übergeleitet und daselbst über Hg gemessen wurde. Die elektrometrischen Best. geschahen nach SÖRENSEN u. MICHAELIS. Die Unters. bezieht sich auf die Oberhefe S B II aus Stockholm Södra Jästfabrik. Die Acidität wurde durch HCl, Eg., Oxalsäure und Chromsäure — meistens mit Natriumphosphat als Puffersubstanz — hergestellt. Eine spezifische Giftwrkg. der Oxalsäure konnte bei den untersuchten Konz. — bis 0,025 n. — nicht festgestellt werden. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 21. 21 Seiten. 7/11. 12/3.\*] 1919. Sep. v. Vf. Stockholm.) GÜNTHER.

René van Saecghem, *Der epizootische Abort im belgischen Kongo*. Vf. fand den von BRUYNOGHE (C. r. soc. de biologie 82. 954; C. 1919. III. 724) gefundenen Bacillus im Magen, in Milz, Leber, Lungen des Fötus und in seinen Häuten. Der Uterus und die Vagina der infizierten Eselinnen enthalten große Mengen der sehr kleinen und beweglichen Bacillen. Ihr Serum agglutiniert ihn. Für Stuten ist er nicht pathogen. (C. r. soc. de biologie 83. 187—88. 21/2.) JOACHIMOGLU.

Harold Raistrick und Anne Barbara Clark, *Über den Mechanismus der Oxalsäurebildung durch Aspergillus niger*. (Bericht an das Medical Research Committee.) Bei Züchtung des Aspergillus in künstlichen Nährböden mit Salzen verschiedener organischer Säuren als alleinigen C-Quellen ergab sich folgendes: Zweibasische Säuren mit 4 C-Atomen (Bernstein-, Fumar-, Äpfel- und Weinsäure) zeigten gutes Wachstum und gute Ausbeuten an  $H_2C_2O_4$ , einbasische (Butter-, Isobutter-,  $\beta$ -Oxybutter- und Oxyisobuttersäure) dagegen fast gar kein Wachstum und keine B. von  $H_2C_2O_4$ . Säuren mit 3 C (Milch-, Brenztrauben, Glycerin-, Malon- u. Propionsäure) ergaben im ganzen bemerkenswert gutes Wachstum, aber gar keine oder nur sehr wenig  $H_2C_2O_4$ . Essigsäure gab gutes Wachstum und gute Ausbeute an  $H_2C_2O_4$ , während diese bei Glykolsäure, Glyoxylsäure und Ameisensäure trotz guten Wachstums nicht gebildet wurde.

Vf. entwerfen auf Grund dieser Ergebnisse ein Schema für den Abbau von Zucker zu Oxalsäure mit intermediärer B. von  $\beta, \delta$ -Diketoadipinsäure. Diese soll hydrolytisch in Essigsäure und Oxalessigsäure zerfallen, letztere weiterhin in Oxalsäure u. Essigsäure, welche ihrerseits in jedem Falle zu Oxalsäure oxydiert wird. — Auch die B. von Citronensäure und Fumarsäure aus Zucker durch gewisse Aspergillusarten könnte durch intermediäre B. von Oxalessigsäure gedeutet werden. (Biochemical Journ. 13. 329—44. Dez [4/9.] 1919. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

### 3. Tierchemie.

A. H. Pfund, *Die Farben der Perlmutter*. Die Perlmutterfarben sind auf zwei Ursachen zurückzuführen, nämlich auf die Beugung des Lichtes infolge der Gitterstruktur des Randes der aufeinanderfolgenden Schichten der Perlmutteruschale, und



dann auf die Interferenz des Lichtes infolge seiner Reflexion an sehr vielen parallelen Schichten von fast gleicher Dicke. Die Unters. der Beugung konnte mittels Celluloidkopien ausgeführt werden, die hergestellt wurden, indem eine Celluloidlg. in Amylacetat auf die Oberfläche der Perlmutterchale gegossen, nach dem Verdunsten des Amylacetats abgezogen und 20 Minuten in W. getaucht wurde. Diese Kopien oder „Replicas“ wurden dann mikroskopisch untersucht. Interferenzmessungen wurden im Infraroten ausgeführt. Aus diesen Messungen konnte die Dicke der Schichten in der Perlmutter zu 0,4–0,6  $\mu$  berechnet werden. (Journ. Franklin Inst. 183. 453–64. April [Januar] 1917. JOHN HOPKINS Univ.) J. MEYER.

**Richard Elmhirst und John Smith Sharpe**, *Über die Farben zweier Meeresanemonen, Actinia equina und Anemonia sulcata*. Im ersten Teil beschreibt **Elmhirst** die äußeren Verhältnisse der beiden Arten. Die Intensität der Färbung wechselt mit der Belichtung, auch kann bei den Individuen Farbenwechsel eintreten; die angenommene Färbung wird vererbt. Eine gegebene Varietät kann sich in geeigneter Umgebung festsetzen; soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, kann dabei ein Farbton ebenso gut zum Erfolge führen, wie der andere. Der Färbung scheint eine besondere physiologische Bedeutung als Lichtschutz zukommen.

**Chemischer Teil von Sharpe**. Die spektroskopischen, fluoroskopischen und photochemischen Unterss. führen zu folgenden Schlüssen: 1. *Actinia equina*: Die roten und braunen Farbstoffe dieser Anemonen, deren Farbe vielleicht mit Wrkg. von Säure oder Alkali zusammenhängt, scheinen als optische Sensibilisatoren zu wirken, die aktiven Sauerstoff zur Ausnutzung mittels Atmungspigments erzeugen. Mittels des Rotschutzes in der Lage der Maximalabsorption des Chlorophylls wirken sie als chemische Sensibilisatoren. Es besteht ferner Grund zu der Annahme, daß die Tiere die blauen und wahrscheinlich auch die violetten Strahlen ausnutzen können. — 2. *Anemonia sulcata* enthält keinen Hämoglobinabkömmling, aber kleine Algen längs der Innenseite der Tentakeln und Mesenterien, die eine chlorophyllartige Substanz enthalten. Nach deren großer Ähnlichkeit mit dem Chlorophyll der grünen Blätter ist anzunehmen, daß die Wrkg. des Lichtes auf sie im wesentlichen die gleiche ist, nämlich die einer optischen u. chemischen Sensibilisierung. Demgemäß würden die Algen dem Tiere bei Bedarf aktiven Sauerstoff zur Verfügung stellen. (Biochemical Journ. 14. 48–57. 2 Tafeln. Febr. 1920. [24/12: 1919.] Millport, Marine Biolog. Station. Univ. of Glasgow, Dep. of Physiol.) SPIEGEL.

**A. A. Hijmans van den Bergh und P. Muller**, *Über das Serumlipochrom*. (I. Mitteilung.) In einer früheren Mitteilung (HIJMANS VAN DEN BERGH u. SNAPPER, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 110. 540) ist bereits mitgeteilt worden, daß n. menschliches Blutserum zwei Farbstoffe, Bilirubin und ein Lipochrom, enthält, und daß das Lipochrom des Menschen und dasjenige der Kuh sich gegen A. verschieden verhalten. Behufs näherer Unters. sollte zunächst festgestellt werden, in welcher der beiden Gruppen von Carotinoiden im Sinne WILLSTÄTTERS die Farbstoffe aus Möhren, Eidotter, Hühnerserum, Rinder- und Menschenserum einzureihen sind (vgl. auch PALMER, Journ. Biol. Chem. 23. 261. 27. 27; C. 1916. I. 300. 1917. I. 960.) Zu diesem Zwecke wurden die zu untersuchenden Stoffe mit 96%ig. A., dann mit P.-Ae. behandelt. Auf Zusatz einer passenden Menge W. geht dann das Lipochrom in die PAe.-Schicht, die durch Verseifen der Fette und Niederschlagen des Cholesterins mittels Digitonins gereinigt, dann mit Methylalkohol versetzt wird. Dabei geht *Xanthophyll* in die untere methylalkoh. Schicht über, während *Carotin* in der Bzn.-Schicht bleibt. Auf diesem Wege wurden die Angaben PALMERS bestätigt, daß Rinderserum und Möhren nur Carotin enthalten, Eidotter und Hühnerserum Xanthophyll. Menschenserum lieferte je nach der Herkunft von verschiedenen Individuen verschiedene Ergebnisse. Gewöhnlich fand sich ein



Gemenge von Carotin und Xanthophyll, jenes meist erheblich überwiegend; nur einmal wurde mehr Xanthophyll als Carotin, selten ebensoviel gefunden, nicht selten dagegen nur eine sehr geringe Menge von jenem.

Es wurden eigenartige Verhältnisse bzgl. der Ausziehbarkeit der Farbstoffe aus den verschiedenen Materialien festgestellt. So l. sich beispielsweise nach Entwässern mit A. und Ä. in 64%ig. A. das Carotin der Möhren sehr leicht, dasjenige des Rinderserums dagegen fast gar nicht. Aus den Seren geht das Pigment gewöhnlich in Ä. erst dann über, wenn es zuvor mit A. gefällt wurde; ebenso verhält sich der Farbstoff des Rinderserums gegen Bzn. Die PALMERsche Erklärung, daß im Rinderserum der Farbstoff an Eiweiß gebunden sei, kann aus verschiedenen Gründen nicht anerkannt werden. Auch aus kolloidaler Lsg., erhalten durch starkes Verdünnen einer alkoh. Lsg. mit W. und möglichste Vertreibung des A. durch Eindampfen im Vakuum, kann Carotin durch Ä. nicht direkt ausgeschüttelt werden, wohl aber nach Zusatz von wenig A.; das gleiche gilt von kolloidalen Xanthophyllsgg. Wie A. wirken auch geringe Mengen Lauge, ferner verschiedene Salze, besonders von 2- und 3-wertigen Metallen, am besten kolloidales  $Al(OH)_3$ . Die von WILLSTÄTTER für ähnliche Erscheinungen bei Chlorophyllsgg. gegebene Erklärung, daß die Salze usw. ausflockend wirken und dadurch die anfangs zu kleinen Teilchen des Farbstoffs in größere, durch den Ä. angreifbare verwandeln, kann auch für die Lipochrome gelten, soweit es sich um Wrkg. von Elektrolyten handelt; von den kleinen Mengen A. ist aber nach Meinung der Vf. eine derartige Wrkg. nicht zu erwarten. — Die naheliegende Annahme, daß auch im Rinderserum sich das Carotin in demselben Zustande wie in der künstlich hergestellten kolloiden Lsg. befinde, kann nicht ganz zutreffen, denn bei jenem bewirkte Zusatz der Elektrolyte keine Ausschüttelbarkeit durch Ä.; auch zeigen die nativen Lipochrome ein abweichendes Verhalten gegen die Einw. des Lichtes. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 612—22. 3/3. 1920. [27/12.\* 1919.] SPIEGEL.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Arthur Weil, *Die Quellung von Rinde und Leitungsbahnen des Großhirns als Funktion ihres chemischen Aufbaues*. Die Lufttrocknung von Nervengewebe bedingt eingreifende Veränderungen der chemischen Struktur, die alle theoretischen, aus Vers. an so präpariertem Material geschlossenen Folgerungen wertlos machen. — Die von den *Lipoiden* nicht zu trennenden anorganischen Bestandteile sind keine Verunreinigungen, sondern bilden mit den Lipoiden einheitliche Körper vom Typus der Adsorptionsverb., die von Oberflächenkräften abhängen, vielleicht in der Art, daß durch verschiedene elektrische Aufladung der einzelnen Teilchen durch die Ionen der adsorbierten Elektrolyte und des Quellungswassers eine gegenseitige Anziehung erfolgt. Die von HOFMEISTER, PAULI und VON SCHROEDER aufgestellten Formeln für die Quellungsgeschwindigkeit haben keine allgemeine Gültigkeit. Die Quellungsgeschwindigkeit der *Proteine* ist größer als die der untersuchten Lipoide. Mit steigender Temp. nimmt der Quellungsgrad beider zu.

Die Proteine der Ganglienzellen und der Achsenzylinder der Leitungsbahnen haben in bezug auf Elemente u. Aminosäuren gleiche Zus. und sind wahrscheinlich auch strukturisomer. Die im Nervensystem vorhandenen Kombinationen von Eiweiß und Lipoiden bedingen einen hohen Widerstand gegen die künstlich gesteigerten, das Quellungsvermögen schädigenden Einflüsse der wiederholten Quellung u. Entquellung (Hysteresis), also auch gegen die Wrkgg. des steten Wechsels des Quellungsgrades während des Lebens. — Der geringere Wassergehalt der Leitungsbahnen wird bedingt durch die größere quellungshemmende Wrkg. extrahierbarer, in W. l. Bestandteile auf die weiße Substanz und durch den größeren Gehalt an in Bzl. l.



Lipoiden, die ebenfalls das Wasserbindungsvermögen der Proteine beeinflussen. Die Quellungsgeschwindigkeit der Rinde ist größer als die der Leitungsbahnen, da sie mehr Proteine enthält. — Die Quellung nimmt nicht mit steigender Temp. zu, wie bei den isolierten Proteiden und Lipoiden, sondern erreicht bei etwa 20° ein Maximum, um dann bis etwa 36° wieder zu sinken. Diese Erscheinung dient zur Erklärung des Richtungsumschlages der Thermostrome im Nerven bei Temp. über 20°. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 21—49. 28/2. 1920. [23/8. 1919.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

**Martin Gildemeister und Richard Kaufhold, Über das elektrische Leitungsvermögen der überlebenden menschlichen Haut.** Bei lebensfrischen Leichen wurde der Leitungswiderstand für 110—120 Volt Gleichspannung bestimmt und nach dem OHM'schen Gesetz der Widerstand berechnet. Es wurde gefunden:

	bei 110 Volt	bei 220 Volt
Hand zu Hand . . . .	1700—1500 Ohm	1700—1860 Ohm
Hand zu Fuß . . . .	1320—3140 „	1370—2200 „
Fuß zu Fuß . . . .	1300—4400 „	1000—1860 „

Da die tödliche Stromstärke nach BORUTTAU bei Gleichstrom auf 4—500 Milliampere zu schätzen ist, so muß man, um die durch zufällige Berührungen elektrischer Leitungen zustande kommenden Schädigungen zu erklären, wahrscheinlich annehmen, daß die Stromstärke unmittelbar nach Stromschluß viel höher ist als einige Sekunden danach, wie sie sich aus obigen Messungen ergeben würde. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 154—58. 18/2. 1920. [18/9. 1919.] Berlin, Physikal. Abt. Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

**August Krogh, Studien über Tracheenrespiration. II. Über Gasdiffusion in den Tracheen.** Der Respirationmechanismus der Tracheaten, Insekten, welche ein aus chitinbekleideten Röhren bestehendes Tracheensystem haben, werden studiert, weil befriedigende Erklärung bisher fehlt. Die pro Sekunde eindiffundierende Sauerstoffmenge  $S$  berechnet sich aus der Druckdifferenz  $(p-p_1)$ , dem Querschnitt  $a$ , der Röhrenlänge  $l$  der Tracheen nach der Formel:  $S = K \frac{(p-p_1) \cdot a}{l}$ , worin die Konstante  $K$  für  $O_2$  u. gewöhnliche Temp. unter den gewählten Einheiten = 0,18 ist. Nach dem Ergebnis direkter Messungen beruht die Tracheenatmung in den feineren u. feinsten Tracheenzweigen im wesentlichen auf Gasdiffusion. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 95—112. 28/2. 1920. [3/9. 1919.] Kopenhagen, Zoophysiol. Univ.-Lab.) ARON.

**August Krogh, Studien über Tracheenrespiration. III. Die Kombination von mechanischer Ventilation mit Gasdiffusion nach Versuchen an Dytiscuslarven.** (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 95; vorst. Ref.) Im Gegensatz zu den in der vorangehenden Mitteilung behandelten, haben die Insekten mit mechanischer Respiration auch Respirationstracheen, welche leicht kompressibel sind. Das Volumen dieser Respirationstracheen wird bei Dytiscuslarven zu 66% des Totalvolumens gefunden; aus diesen werden durch die  $n$ . Respirationsbewegungen jedesmal  $\frac{2}{3}$  ihres Inhaltes expiriert und wieder inspiriert. Die Respirationsgröße, die Vitalkapazität und die Totalkapazität des Tracheensystems der Dytiscuslarven wird mit Hilfe besonderer Methoden bestimmt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 113 bis 120. 28/2. 1920. [3/9. 1919.] Kopenhagen, Zoophysiol. Univ.-Lab.) ARON.

**J. Comandon, Bewegungen der Leukocyten und einige Taktismen, mittels kinematographischer Registrierung untersucht.** Vf. schildert das benutzte Verf., die danach ermittelten Bewegungen der Leukocyten verschiedener Tiere und des Menschen, den Einfluß der Temp. und des Lichtes auf diese Bewegungen, schließlich die „Taktismen“ durch Stärke und Kohle (vgl. C. r. soc. de biologie 82. 1171; C. 1920. I. 399.) (Ann. Inst. Pasteur 34. 1—24. Jan.) SPIEGEL.



**Léon Müller**, *Der Entstehungsort der hämolytischen Antikörper*. Die Milz, das Darmnetz, das Knochenmark oder die Schilddrüse von Meerschweinchen, die mit Hammelblutkörperchen behandelt waren, wurden in die Bauchhöhle n. Tiere eingesetzt. In der Hauptsache konnte nur durch das Darmnetz und die Milz eine Übertragung der hämolytischen Antikörper nachgewiesen werden. Es kann sich um eine wirkliche Sekretion von Antikörpern aus den transplantierten Organen oder um eine einfache Resorption von darin vorgebildeten Antikörpern handeln. (C. r. soc. de biologie 83. 203—4. 21/2.)

JOACHIMOGLU.

**Annie Homer**, *Über die Vereinigung der Antitoxine mit den Proteinen des Pferdeserums*. Aus den %ig. Verlusten an Antitoxin bei den üblichen Konzentrationsverf. und aus besonderen Verss. über die Fällbarkeit der Antitoxine bei verschiedenen Konz. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  geht hervor, daß im unerhitzten Antitetanusserum und -plasma die Vereinigung der Antitoxine mit den Eiweißkörpern der Euglobulin-Pseudoglobulinzone in erheblicherem Grade vorliegt als bei Diphtherieserum und -plasma. Bei Antidysenterie- und Antimeningitisplasma machen die %ig. Mengen der bei Halbsättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ohne und nach Erhitzen der Plasmen ausgefüllten Antitoxinmengen wahrscheinlich, daß die Hauptmenge der Antitoxine mit den Euglobulin- und den Euglobulin-Pseudoglobulinfraktionen der Eiweißkörper verknüpft ist. (Biochemical Journ. 14. 42—45. Febr. 1920. [12/12. 1919.]) SPIEGEL.

**A. Raphael**, *Untersuchungen über den Pneumococcus*. 9. Mitteilung. *Immunität gegen den Pneumococcus*. Die Unterss. zeigen, daß die verschiedenen Pneumokokkenstämme bzgl. immunisatorischer Wrkg. bei aktiver wie bei passiver Immunisierung nicht gleichwertig sind. Für Herst. eines Antipneumokokkenserums muß zunächst eine Auswahl des Antigens unter Ausschaltung aller virulenzlosen und schwachvirulenten Keime erfolgen, dann der Reichtum der virulenten Stämme durch aktive Immunisierungsverss. am Kaninchen geprüft werden. (Ann. Inst. Pasteur 34. 25—32. Jan.)

SPIEGEL.

**Felix Terrien, Robert Debré und Jean Paraf**, *Experimentelle Untersuchung über die Antigonokokkenserotherapie*. Die durch Injektion von Gonokokken in die vordere Augenkammer des Kaninchens erzeugbare Ophthalmie (vgl. DEBRÉ und PARAF, C. r. soc. de biologie 75. 512. 556. 76. 88) wurde eingehender untersucht; ferner wurde ihre Beeinflussung durch das von NICOLLE (vgl. NICOLLE, JOUAN und DEBAINS, Ann. Inst. Pasteur 33. 261; C. 1919. III. 242) hergestellte Serum geprüft. Die Injektion von 0,3 ccm dieses Serums in die Augenkammer 24 Stdn. nach der Infektion vermindert die Schwere der Erscheinungen, beschleunigt die Heilung und macht sie vollständiger, während intramuskuläre, intravenöse und intrakonjunktivale Einspritzungen, ebenso wie solche von Antimeningokokken- und Antidiphtherieserum, wirkungslos bleiben. Prophylaktischer Wert des Serums ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. (Ann. Inst. Pasteur 34. 33—50. Jan.)

SPIEGEL.

**A. Besredka**, *Über die Wirkung der Sera durch den Atmungsweg*. In die Luftröhre von Kaninchen oder Meerschweinchen eingeführte Sera werden in großen Mengen absorbiert und sind bei n. Tieren völlig unschädlich, während sie bei sensibilisierten Tieren tödliche anaphylaktische Erscheinungen hervorrufen können; diese sind umso leichter zu vermeiden, je mehr die Konsistenz des auf diesem Wege beigebrachten Serums sich dem festen Zustande nähert (Sirupkonsistenz). Vf. glaubt daher, dem neuen Wege für Serotherapie am Menschen den Vorzug geben zu sollen. (Ann. Inst. Pasteur 34. 51—54. Jan.)

SPIEGEL.

**L. Rénon und B. Mignot**, *Serotherapie auf dem Atmungswege beim Menschen*. Im Anschlusse an die Unterss. von BESREDKA an Tieren (Ann. Inst. Pasteur 34. 51; vorst. Ref.) hat Vf. entsprechende Verss. an Menschen angestellt, die zur Fortsetzung ermutigen, da die Injektionen auf diesem Wege gut vertragen wurden. (C. r. soc. de biologie 83. 209—10. 28/2.)\*

SPIEGEL.



**Alexander Strubell**, *Zur Serumbehandlung der Tuberkulose*. Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung ist bereits an anderer Stelle (Zentralblatt f. inn. Med. 40. 753. 833. 41. 1. 97; C. 1919. III. 1077. 1920. I. 49. 275. 514) veröffentlicht. (Münch. med. Wchschr. 67. 120—24. 30/1. Dresden, Abt. f. Vaccinotherapie d. Tierärztl. Hochschule.) SPIEGEL.

**John Smith Sharpe**, *Der Guanidingehalt der Faeces bei idiopathischer Tetanie*. Gewisse Tatsachen weisen auf die Möglichkeit eines Zusammenhangs der Krankheitserscheinungen mit der Absorption von Guanidin aus dem Darm hin. Vf. fand den Gehalt frischer Faeces an *Dimethylguanidin* in vier Fällen leidender Kinder von 1—2 Jahren zu 0,070—0,080%, bei n. Kindern gleichen Alters von geringen Spuren bis 0,028%. Die tägliche Ausscheidung von Dimethylguanidin auf diesem Wege beträgt danach bei den erkrankten Kindern durchschnittlich 0,018 g. (Biochemical Journ. 14. 46—47. Febr. 1920. [22/12. 1919.] Univ. of Glasgow, Dep. of Physiol.) SPIEGEL.

### F. Bibliographie.

- Arndt, K.**, Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. Allgemeinverständlich dargestellt. 3. Auflage. Dresden 1919. 8. 53 SS. Mark 3.
- Bauer, H.**, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. (4 Teile.) Tl. 1: Aliphatische Verbindungen. 3. Auflage. Berlin 1919. 12. 132 SS. Jeder Teil Mark 1,25.
- Bayliss, W. M.**, The Nature of Enzyme Action. London 1919. 8. VI and 190 pg. cloth. (7 s. 6 d.)
- Chwolson, C. D.**, Lehrbuch der Physik. Übersetzt von H. PFLAUM, E. BERG u. a. (4 Bände.) Bd. II. Abteilung 1: Lehre vom Schall. Braunschweig 1919. gr. 8. IX u. 154 SS. mit 96 Figuren. Mark 7.
- Band I (Mechanik; Lehre von den Gasen, Flüssigkeiten u. festen Körpern). 2. Aufl. 2 Abteilungen. 1918. 406 u. 434 SS. mit 368 Figg. Mark 25,60; Bd. II. Abteil. 2 (strahlende Energie). 2. Aufl. in Vorbereitung. — Ferner erschienen in 1. Aufl.: Bd. III (Wärme). 1905. 999 SS. mit 259 Figg. Mark 16. — Bd. IV (Elektrizität). (1. Hälfte.) 1908. 927 SS. mit 336 Figg. Mark 16; 2. Hälfte. Teil 1. 1913. 446 SS. mit 114 Figg. Mark 7,50.
- Classen, A.**, Handbuch der Analytischen Chemie. 7., ungearbeitete u. vermehrte Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Qualitative Analyse. Stuttgart 1919. 8. XI und 341 SS. Mark 20.
- Davies, G. M.**, The Ores. London 1919. 8. cloth. (3 s. 6 d.)
- Denigès, G.**, Leçons d'analyse qualitative sur les Éléments Métalloïdes et leurs principaux dérivés. Paris 1919. 8. (Fr. 7,50.)
- Dornblüth, O.**, Die Arzneimittel der heutigen Medizin. 12. Auflage, bearbeitet von C. Bachem. Leipzig 1919. gr. 8. VIII u. 515 SS. Gebunden. Mark 17.
- Gärtner, A.**, Leitfaden der Hygiene. Für Studierende, Ärzte, Ingenieure usw. 8. Auflage. Berlin 1920. gr. 8. XVI u. 694 SS. mit 214 Figg. Mark 24.
- Gattermann, L.**, Die Praxis des organischen Chemikers. 14. Auflage. Berlin 1919. gr. 8. XII u. 368 SS. mit 95 Figg. Halbleinenband. Mark 16.
- Grätz, L.**, Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung. 2., vermehrte Auflage. Stuttgart 1920. 8. VIII u. 92 SS. mit 30 Figg. Mark 3,50.
- Grimsehl, E.**, Lehrbuch der Physik. Zum Gebrauch beim Unterricht, bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. 4. Auflage, bearbeitet von W. Hillers u. H. Starke. (2 Bände.) Bd. I: Mechanik, Wärmelehre, Akustik u. Optik. Leipzig 1920. gr. 8. XVI u. 1011 SS. mit 1 Bildnis, 2 colorierten Tafeln u. 1063 Figg. Mark 16,50.
- Hoffmann, M. K.**, Lexikon der Anorganischen Verbindungen. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins



- deutscher Chemiker. Band I (Einleitung und Teil I—V: Wasserstoff bis Bor, Nr. 1—55). Lieferung 28—33 (Zinn—Bor, Nr. 39—55. Leipzig 1919. Lex. 8. SS. 1427—1643. Subskriptionspreis Mark 24.
- Hoffmann, M. K.**, Dasselbe. Band III (Rechentafel, Register usw.). Lieferung 2 u. 3. Leipzig 1919. Lex. 8. SS. I—IV u. 73—163. Subskriptionspreis Mark 8. Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1914—1919. 1643, 1291 u. 167 SS. Mark 320, gebunden Mark 360.
- Kisskalt, K.**, und **Hartmann, M.**, Praktikum der Bakteriologie u. Protozoologie. 4., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (2 Teile.) Tl. 1: Bakteriologie, von **Kisskalt**. Jena 1920. gr. 8. VI u. 130 SS. mit 54 Figg. Mark 8.
- Lampa, A.**, Lehrbuch der Physik zum Gebrauche für Studierende. 2. Ausgabe. Wien 1919. gr. 8. VIII u. 565 SS. mit 293 Figg. Pappband. Mark 20.
- Lang, R.**, Experimentalphysik. Teil 1: Mechanik fester, flüssiger und gasförmiger Körper. 2. Auflage. Berlin 1919. 12. 148 SS. mit 123 Figg. Jeder Teil Mark 1,25.  
Teil 2 u. 3 (Wellenlehre u. Akustik; Wärmelehre). 1913—1919. 96 und 98 SS. mit Figg.
- Ledebur, A.**, Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. 5., ungearbeitete und erweiterte Auflage, bearbeitet von **O. Bauer**. Berlin 1919. gr. 8. VI u. 245 SS. mit 115 Figg. Mark 20.
- Lenhartz, H.**, Mikroskopie u. Chemie am Krankenbett. 9., umgearbeitete u. vermehrte Auflage von **E. Meyer**. Berlin 1919. 8. XVII u. 440 SS. mit 1 Spektraltafel u. 168 z. T. farbigen Figuren. Leinenband. Mark 25.
- Lommel, L. v.**, Lehrbuch der Experimentalphysik. 26. Auflage, herausgegeben von **W. König**. Leipzig 1920. gr. 8. XII u. 688 SS. mit Spektraltafel und 456 Figg. Gebunden. Mark 22,50.
- Nernst, W.**, und **Schönflies, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 9. Auflage. München 1919. gr. 8. XII u. 445 SS. mit 85 Figg. Mark 15,50.
- Ostwald, W.**, Grundriß der Kolloidchemie. 5. Auflage (unveränderter Abdruck der 4. Aufl.). 1. Hälfte. Dresden 1919. gr. 8. VI u. 330 SS. mit Tafeln u. Figuren. Mark 16.  
— Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. 4. Auflage. Dresden 1919. gr. 8. XII u. 223 SS. mit 33 Figg. Pappband. Mark 9.
- Perrin, J.**, Die Atome. Deutsch herausgegeben von **A. Lottermoser**. 2. Auflage. Dresden 1920. 8. XX u. 196 SS. mit 13 Figg. Mark 9.
- Santesson, C. G.**, Kort Lärobok i allmän Farmakologi för Medicine Studerande. Stockholm 1919. X u. 81 pg. (Kr. 5,50.)
- Schlömilch, O.**, Fünfstellige logarithmische und trigonometrische Tafeln. Große Ausgabe mit Anhang chemischer und physikalischer Konstanten, revidiert von **K. Scheel**. 7. Auflage. Braunschweig 1919. kl. 8. XXVI u. 186 SS. Mark 2,40.
- Schubert, M.**, Die Praxis der Papierfabrikation. 2., vermehrte Auflage, von **E. Müller**. Berlin 1919. gr. 8. VIII u. 600 SS. mit 6 Tafeln u. 158 Figg. Mark 30.
- Schulz, H.**, Die Polarisationsapparate u. ihre Verwendung. Unter Mitwirkung von **A. Gleichen**. Stuttgart 1919. gr. 8. VIII u. 122 SS. mit 30 Figg. Mark 7.
- Sommerfeld, A.**, Atombau u. Spektrallinien. Braunschweig 1919. gr. 8. X und 550 SS. mit 103 Figg. Mark 25.